Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

171. BAND, 4. HEFT

MIT 22 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 8. DEZEMBER 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 171 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen

Seite

KHOPKAR, S. M., and A. K. DE, Rapid Extraction of Copper(II) with 2-Thenoyltrifluoroacetone. Direct Colorimetric Determination in the Organic Phase. With 2 Figures in the Text 241

GREGOROWICZ, Z., Redoxindicatoren in der Spurenanalyse. Colorimetrische Bestimmung von Kupfer(II) mit Variaminblau. Mit 5 Textabbildungen 246

ZIEGLER, M., H. SBRZESNY und O. GLEMSER, Die Trennung des Silbers von Blei durch Extraktion als Tributylammonium-silberrhodanid 250

BERGER, W., und H. ELVERS, 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol (PAN) als photometrisches Reagens. Bestimmung von Zink und Cadmium in Nickel. Mit 3 Textabbildungen. 255

HARTKAMP, H., Die Bestimmung des Vanadiums durch photometrische Titration. Mit 5 Textabbildungen 262

JACKWERTH, E., und H. SPECKER, Photometrische Wasserbestimmung in Ketonen, Estern und Äthern. Mit 4 Textabbildungen 270

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Department of Chemistry, Jadavpur University, Calcutta-32, India

Rapid Extraction of Copper(II) with 2-Thenoyltrifluoroacetone Direct Colorimetric Determination in the Organic Phase

By

SHRIPAD M. KHOPKAR* and ANIL K. DE

With 2 Figures in the Text

(Received July 6, 1959)

In the previous communications[3,4] the well-known chelating agent, 2-thenoyltrifluoroacetone (TTA) has been employed for simultaneous extraction and spectrophotometric determination of uranium(VI) and iron(III). Copper(II) gives a green solution with TTA in benzene. BOLOMEY and WISH[2] found out that the formation constant for the reaction: $Cu^{2+} + 2\ TTA \rightleftharpoons Cu(TTA)_2 + 2\ H^+$ is $4.8 \cdot 10^{-2}$. They observed that a solution of TTA in benzene rapidly extracts copper at p_H 3.4. The copper chelate in the benzene phase was measured spectrophotometrically at 344 mμ. Later on BERG and MCINTYRE[1] separated by paper chromatography chelates of TTA with various metals — which give coloured complexes soluble in organic solvents — such as copper(II), nickel(II), cobalt(II) etc. The copper(II)-TTA complex, prepared by them, has molecular weight 505.5 so that the formula is $Cu(TTA)_2$. However, no attempt has been made so far to make systematic colorimetric studies of the copper(II)-TTA system.

A method has been developed in this paper for rapid extraction and spectrophotometric determination of copper(II) (at milligram level) with TTA-benzene. The optimum conditions for extraction and measurement have been found out from critical investigations into the various factors involved. Preliminary observations on this system have been reported[5].

Apparatus, Reagents and General Procedure

Apparatus

Absorbance measurements were made with a Hilger Quartz spectrophotometer, using matched 1-cm quartz cells and p_H measurements with a Cambridge p_H Indicator.

Reagents

All the chemicals used were chemically pure or reagent grade materials, unless otherwise mentioned.

---

* Senior Research Fellow, Council of Scientific and Industrial Research (India).

TTA (Columbia Organic Chemicals, USA) *solutions* in benzene of approximate strength 0.15 M were used. With more dilute solutions extraction was not rapid.

A stock solution of copper(II) was prepared by dissolving about 8 g copper sulphate pentahydrate in 500 ml water. The solution, standardised by iodometric method, contained 4.24 mg copper per ml. Dilute solutions (0.42 mg copper per ml) were prepared by ten-fold dilution and used in these runs.

A buffer solution of p_H 3.5 was prepared by dissolving 60 g acetic acid plus 14 g ammonium acetate in water, adjusting p_H with ammonia to $\sim$ 3.5 and diluting to 1 liter.

General Procedure

The general extraction and measurement procedures were as follows:

An aliquot (5 ml) of the copper sulphate solution containing 0.42 mg copper per ml was treated with 10 ml buffer solution of p_H 3.5 and diluted with water to 25 ml. For p_H-effect studies, the buffer solution was not added except where $p_H \sim 3.5$ was required, the p_H of copper sulphate solution was adjusted to the desired value with 0.01 N hydrochloric acid and 0.01 N sodium hydroxide, the p_H meter being used and then the solution was diluted as above. In case of study of diverse ions, the solution containing the ion under investigation was added prior to the buffer solution. The aqueous solution was then taken in a 250 ml separatory funnel and extracted for 10 min with 10 ml of 0.15 M TTA solution in benzene. The lower aqueous layer was transferred to a beaker and the upper benzene layer to a 25 ml volumetric flask. The aqueous layer was rinsed with 5 ml benzene and the benzene phase withdrawn as before into the flask. The benzene extracts were then diluted to 25 ml with benzene and the absorbance read at 430 mμ against a reagent blank. The amount of copper extracted was obtained from the calibration curve described below. After extraction the p_H of aqueous layers were measured.

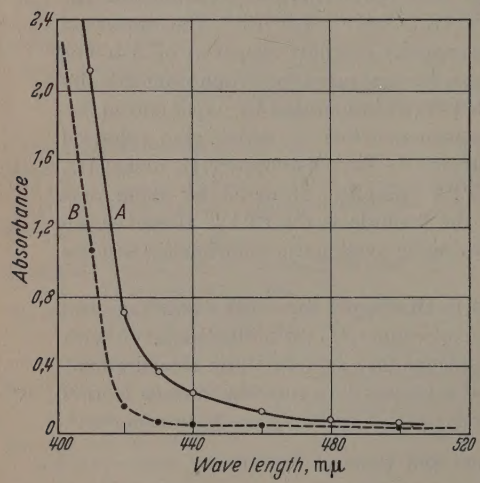

Fig. 1. Absorption spectra. Copper(II)-TTA complex in benzene against benzene as reference solution. *A* Cu^{II}, $1.33 \cdot 10^{-3}$ M; p_H 3.5. *B* Reagent blank against benzene TTA, $15 \cdot 10^{-2}$ M; p_H 3.5

Results and Discussion

Absorption Curve

The absorption spectrum of a solution of copper(II)-TTA complex (copper $= 1.33 \cdot 10^{-3}$ M), extracted as above at p_H 3.3, is shown in Fig. 1, benzene being used as a reference solution. The spectrum of the reagent blank against benzene is also given. The green copper chelate solution exhibits strong absorption below 400 mμ. The absorbance gradually falls and becomes negligible beyond 750 mμ. All spectrophotometric measurements were taken at 430 mμ. The molar extinction coefficient at 430 mμ is 218.3 $\pm$ 3.3 (on the basis of copper content).

Effect of p_H

The p_H range 0.5—7.0 was studied to observe the extraction behaviour of copper(II) with TTA solution in benzene. The distribution constants, K_D, were calculated from the extraction curve[3] (Fig. 2). The extraction starts after p_H 0.53; at p_H 2.0, 98% extraction (K_D = 122.5) occurs, whereas from p_H 2.4 to 6.0 the extraction is 100%. After p_H 6.0 there is a slight decrease in the extractibility and at p_H 7.0 extraction occurs to the extent of 97% (K_D = 80.83). Alkaline p_H regions were avoided because of troublesome precipitation of copper hydroxide. It is interesting to compare these results with those of Bolomey and Wish[2] who observed rapid extraction at p_H 3.4.

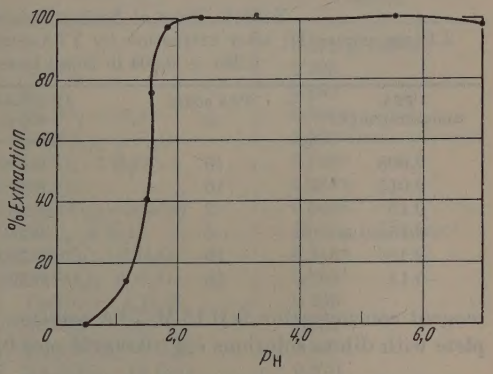

Fig. 2. Extraction of copper(II)-TTA complex with benzene as a function of p_H

Calibration Curve

In order to study the conformity of the coloured solution to Beer's law, a calibration curve of the copper complex was constructed by measuring the absorbances of solutions containing different amounts of copper at p_H 3.3 at 420, 430 and 440 mμ against reagent blank at the same p_H. It is found that the system follows Beer's law at 430 mμ over the concentration range of 16—180 μg copper per millilitre (Table 1).

Table 1. *Beer's Law Data*

Copper taken mg	Absorbance		
	420 mμ	430 mμ	440 mμ
1.06	0.265	0.150	0.105
2.12	0.510	0.290	0.195
3.18	0.770	0.435	0.295
4.24	1.09	0.600	0.410

Stability of Colour

The absorbance of a benzene solution of copper-TTA complex, prepared according to the general procedure, was measured at elapsed times of 30 min, 1 hour, 3, 27, 51, 75, 123 and 144 hours. The corresponding values were 0.290, 0.295, 0.290, 0.285, 0.290, 0.290, 0.290 and 0.285 respectively. This indicates that the colour is quite stable up to 144 hours.

Reagent Concentration

The concentration of TTA was varied from 0.008 to 0.15 M, other factors remaining constant. The results in Table 2 show that the optimum

Table 2. *Effect of Reagent Concentration*
2.12 mg copper(II) after extraction by TTA-benzene gives an absorbance 0.291 ± 0.004 in 25 ml benzene

TTA concentration (M)	TTA added ml	Absorbance at 430 mμ	Percent copper extracted
0.008	10	0.100	35.4
0.015	10	0.175	59.0
0.15	2	0.235	80.2
0.15	5	0.240	81.1
0.15	10	0.290	100
0.15	20	0.295	101.4

reagent concentration is 0.15 M TTA solution. The extraction is incomplete with dilute solutions e. g., 0.008 M or 0.015 M.

Salting-out Agents

A few salting-out agents like ammonium-, sodium-, magnesium- and aluminium sulphates were tested in order to observe their effect on the

Table 3. *Effect of Salting-out Agents*
Cu = 2.12 mg

Salting-out agent added	Salt concentration (g/25 ml)	Absorbance at 430 mμ
None	—	0.291 ± 0.004
Ammonium sulphate	10	0.360
Sodium sulphate	10	0.355
Magnesium sulphate	5	0.305
Aluminium sulphate	10	0.660 (colour reaction)

extraction of copper by TTA (Table 3). Aluminium sulphate interferes by its colour reaction whereas the other salts enhance the extraction.

Diverse Ions

The following ions (copper = 2.12 mg) were carried through the procedure:

Ag^{+}, Hg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Bi^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ce^{4+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, U^{6+}, PO_4^{3-}, citrate and tartrate.

It is evident from the results in Table 4 that the copper-TTA system tolerates 200 mg amounts of silver and mercury, bismuth (< 5 mg), citrate (< 100 mg) and tartrate (< 100 mg). The most serious interferences are exerted by cobalt(II), nickel, aluminium, iron(III), cerium(IV), thorium, zirconium and uranium. Manganese(II), chromium(III) and phosphate interfere less seriously.

Table 4. *Diverse Ions*
$Cu^{II} = 2.12$ mg

Foreign ion	Ion concentration (mg)	Added as	Absorbance at 430 mμ
None	—	—	0.291 ± 0.004
Ag^+	200	$AgNO_3$	0.295
Hg^{2+}	204	$HgCl_2$	0.290
Mn^{2+}	20	$MnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	0.330 [b]
Co^{2+}	20	$Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	0.500 [b]
Ni^{2+}	17	$NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$	0.185 [b]
Bi^{3+}	5	BiOCl	0.295 [c]
Al^{3+}	20	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$	0.360 [a]
Fe^{3+}	100	$FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$	Strong red colour [a]
Cr^{3+}	100	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$	0.315 [a]
Ce^{4+}	20	$Ce(SO_4)_2 \cdot 4\ H_2O$	0.760 [a]
Th^{4+}	98	$Th(NO_3)_4 \cdot 4\ H_2O$	0.230
Zr^{4+}	20	$ZrOCl_2 \cdot 8\ H_2O$	0.250 [b]
U^{6+}	10	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	0.990 [a]
PO_4^{3-}	100	$Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$	0.270
PO_4^{3-}	500	$Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$	0.215
Citrate	100	Citric acid	0.295
Citrate	500	Citric acid	0.250
Tartrate	100	Tartaric acid	0.285
Tartrate	500	Tartaric acid	0.275

[a] Colour reaction; [b] Precipitation of the chelates occurred; precipitates were filtered, washed and the filtrates used for measurement. [c] With layer amounts of bismuth, trouble due to bismuth hydroxide precipitation arises.

Recommended Procedure—Precision

Introduce into a separatory funnel an aqueous solution containing 0.4—4.5 mg copper, followed by 10 ml buffer solution of p_H 3.5 and shake for 10 min with 10 ml of 0.15 M TTA-benzene solution. Allow the layers to settle, transfer the aqueous layer into a beaker and the benzene layer into a 25-ml volumetric flask. Take the aqueous solution back into the separatory funnel and rinse once with 5 ml benzene. Withdraw the benzene phase as before into the volumetric flask. Dilute these benzene extracts to 25 ml with benzene, measure the absorbance at 430 mμ against a reagent blank and read the copper concentration from the calibration curve.

From six such runs with 2.12 mg copper(II) the absorbance found was 0.291 ± 0.004. The standard deviation was ± 1.4%.

The total operations for each run take only 15 to 20 min. As little as 4 μg of copper per millilitre can be detected by the method.

Summary

The chelating agent, 2-thenoyltrifluoroacetone has been employed for rapid extraction and colorimetric determination of milligram amounts of copper(II) in one operation. At p_H 2.4—6.0 copper(II) is extracted quantitatively from an aqueous solution by TTA-benzene in a single extraction. The green-coloured copper(II)-TTA chelate solution in

benzene obeys BEER's law at 430 mμ over the range of 16—180 μg copper per millilitre. The coloured system is stable for 143 hours. It can tolerate silver, mercury(II), bismuth (< 5 mg) and small amounts (< 100 mg) of citrate and tartrate, whereas cobalt(II), nickel(II), iron(III), aluminium(III), cerium(IV), thorium and zirconium seriously interfere. The proposed method is reproducible to within $\pm 1.4\%$.

Acknowledgement. The authors wish to thank Columbia Organic Chemicals, Inc., S. Carolina, USA for the gift sample of TTA and Prof. A. K. MAJUMDAR for laboratory facilities.

References

[1] BERG, E. W., and R. T. MCINTYRE: Analyt. Chemistry **26**, 813 (1954); **27**, 195 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 287 (1955); **150**, 427 (1956). — [2] BOLOMEY, R. A., and L. WISH: J. Amer. chem. Soc. **72**, 4483 (1950). — [3] KHOPKAR, S. M., and A. K. DE: Anal. chim. Acta (Amsterdam), communicated. — [4] KHOPKAR, S. M., and A. K. DE: Chem. and Ind. **26**, 291 (1959). — [5] KHOPKAR, S. M., and A. K. DE: Chem. and Ind. **26**, 854 (1959).

Dr. ANIL K. DE, Reader in Chemistry, Jadavpur University, Calcutta (India)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Schlesischen Technischen Hochschule Gliwice, Polen

Redoxindicatoren in der Spurenanalyse *

Colorimetrische Bestimmung von Kupfer(II) mit Variaminblau

Von

ZBIGNIEW GREGOROWICZ

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 14. Juli 1959)

In der letzten Zeit fanden zu colorimetrischen Bestimmungen oxydierend-reduzierend wirkende Indicatoren Anwendung, darunter das Variaminblau[1] (4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin), das in reduzierenden Lösungen farblos ist, in Lösungen, die schwach oxydierend wirken, jedoch ein blaues Produkt bildet. Bei stärkerer Oxydation wird die blaue Farbe immer intensiver, bis sie schließlich ins Violette übergeht. Die Oxydation des Indicators verläuft reversibel. Die blaue Färbung entsteht in Anwesenheit von Ionen, deren Normalpotential den Wert des Variaminblaus überschreitet. Sie ist bisher zur colorimetrischen Bestimmung von Eisen(III)-, Chromat-, Permanganat-, Cer-, Silber-, Vanadat-, Jodationen außerdem auch von Jod[2,3,4,5] benutzt worden. Das Normalpotential des Indicators ist vom p_H-Wert der Lösung abhängig; bei p_H 1

* Vorgetragen auf der III. Arbeitskonferenz für Analytische Chemie, Prag, am 7. September 1959.

beträgt es 0,652 V. Wenn der p_H-Wert der Lösung um eine Einheit ansteigt, vermindert sich das Normalpotential um 0,06 V[2]. Die Bestimmungen mit Variaminblau werden im p_H-Bereich von 2—6 durchgeführt, im alkalischen Medium kann das Reagens nicht angewandt werden. Eine Erhöhung der Temperatur bis zu 30°C beeinflußt den Extinktionswert der Lösung während der Oxydation und der Reduktion nicht. Oberhalb dieser Temperatur sinkt die Extinktion bei gleicher Konzentration der zu bestimmenden Ionen langsam. Nach L. Erdey u. F. Szabadváry[2] dauert die Entwicklung der Farbreaktion je nach der Art der zu bestimmenden Substanz längere oder kürzere Zeit.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Anwendungsmöglichkeit von Variaminblau zur colorimetrischen Bestimmung der Kupfer(II)-ionen, deren Normalpotential niedriger ist als das des Variaminblaus.

$$Cu^{2+}/Cu \quad - E_0 = + 0{,}345 \text{ V}$$
$$Cu^{2+}/Cu^{+} - E_0 = + 0{,}167 \text{ V}$$

Versuchsteil

Reagentien

Die Stammlösung von Kupfernitrat enthält 10 μg Cu^{2+} in 1 ml.

Variaminblaulösung (~10 mg Variaminblau in 1 ml): 0,2 g technisches 4-Amino-4′-methoxy-diphenylaminchlorhydrat verreibt man in einem Porzellanmörser mit 20 ml dest. Wasser, bringt die erhaltene Lösung in einen kleinen Scheidetrichter und fügt 5 ml 1 n Natriumhydroxydlösung zu. Danach wird die Lösung mit 20 ml Benzol ausgeschüttelt. Nach der Trennung der Phasen, fügt man zu der Benzol-Phase in einem neuen Scheidetrichter 20 ml 20%iger Essigsäure und schüttelt wiederholt gründlich. Die Essigsäurephase dient dann als Reagens.

Geräte

Die photometrischen Messungen wurden mit dem visuellen Pulfrich-Photometer der Firma Zeiß mit kompletten S-Filtern in 4,997 cm langen Küvetten vom Typ C durchgeführt. Als Vergleichslösung diente dest. Wasser.

Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes

In 50 ml Meßkölbchen mit variierendem Kupferionengehalt von 1—1000 μg wurde die Farbreaktion mit 1 ml Reagenslösung (ungefähr 10 mg Variaminblau) hervorgerufen.

Tabelle. *Abhängigkeit der Extinktionswerte von der Kupferionenkonzentration*

Nr.	$[Cu^{2+}]$ in 50 ml μg	E*	Nr.	$[Cu^{2+}]$ in 50 ml μg	E*
1	10	0,51	6	60	0,62
2	20	0,53	7	70	0,64
3	30	0,55	8	80	0,66
4	40	0,58	9	90	0,69
5	50	0,60	10	100	0,71

* Durchschnittswerte aus mehreren Messungen bei Anwendung des Filters S 57.

Wie man aus der Tabelle entnehmen kann, besteht im Konzentrationsbereich von 10—100 μg Cu/50 ml eine geradlinige Abhängigkeit der Extinktionswerte von der Kupferionenkonzentration.

Unterhalb dieser Konzentrationsgrenzen werden die Unterschiede in der Extinktion sehr klein, und oberhalb haben die Lösungen eine allzu intensive Färbung.

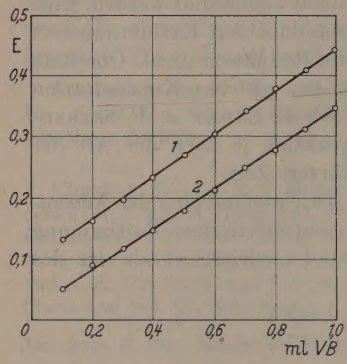

Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion von der Menge verwendeter Variaminblaulösung (~ 10 mg/ml) bei gleicher Kupferionenkonzentration. Kurve *1* 50 μg Cu. Kurve *2* 10 μg Cu

Einfluß der Variaminblau-Menge und -Konzentration auf den Extinktionswert

Um den Einfluß der Variaminblau-Menge und -Konzentration auf den Extinktionswert bei verschiedenen Kupferionenkonzentrationen festzustellen, wurden Reagenslösungen hergestellt, welche 1, 5 und 10 mg Variaminblau in 1 ml enthielten. Gemessene Mengen der Kupfernitratstandardlösung wurden mit einer Mikrobürette in eine Anzahl 50 ml-Meßkölbchen eingefüllt; dazu kamen mit Hilfe von Mikropipetten verschiedene Mengen der Reagenslösungen. Nach kurzem Schütteln wurden die Meßkölbchen bis zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt. Die Farbintensität der Lösungen wurde 15 min bzw. 5 Std nach dem Zufügen der Variaminblaulösung gemessen.

Die in den Abb. 1, 2 und 3 wiedergegebenen Versuchsergebnisse zeigen, daß bei gleicher Kupferkonzentration eine proportionale Abhängigkeit des Extinktionswertes von der Menge und Konzentration des Reagenses besteht.

Einfluß der Zeit auf die Intensität der Färbung

Eine frisch hergestellte Variaminblaulösung weist eine schwache Färbung auf, welche sich 3—4 Std nach der Herstellung des Reagenses nicht mehr ändert (vgl. Abb. 4). Eine solche Reagenslösung wurde zur Untersuchung des Zeiteinflusses auf den Extinktionswert einer Kupferionen enthaltenden Lösung angewandt.

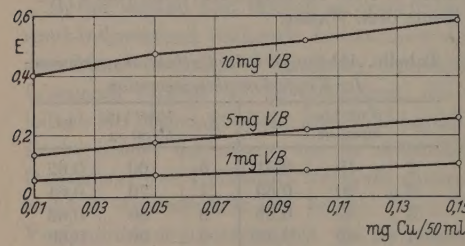

Abb. 2. Abhängigkeit des Extinktionswertes von der Variaminblaukonzentration, 15 min nach Hervorrufung der Farbreaktion

In 50 ml-Meßkölbchen wurden Lösungen mit 10, 50 und 100 μg Kupferionen eingeführt. Man ergänzte mit Wasser auf etwa 10 ml, fügte je 1 ml Reagens zu und füllte nach dem Schütteln der Lösung mit Wasser bis zur Marke auf. Die Extinktionsmessungen wurden in Zeitabständen von je 1 min vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5 wiedergegeben.

Man erkennt, daß die Kupfer(II)-ionen das Variaminblau nur langsam oxydieren. Die Extinktionswerte für die verschiedenen Kupferkonzentrationen sind in den ersten Minuten unbedeutend. Erst etwa 15 min nach der Reagenszugabe wurden die Unterschiede in der Farbintensität groß genug, um zuverlässig analysieren zu können. Wir haben deshalb bei der Kupferbestimmung die Messungen nach Verlauf von 15 min vorgenommen.

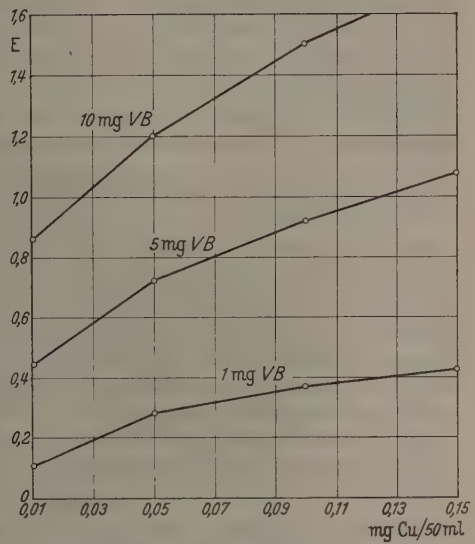

Abb. 3. Abhängigkeit des Extinktionswertes von der Variaminblaukonzentration, 5 Std nach Hervorrufung der Farbreaktion

Arbeitsvorschrift und praktische Anwendung

In einem 50 ml-Meßkölbchen wird die zu prüfende Lösung mit einer Pufferlösung auf p_H 4—6 gebracht. Danach setzt man 1 ml Variaminblaulösung hinzu, die etwa 10 mg Reagens enthält und füllt nach kurzem Schütteln mit Wasser bis zur Marke auf. Die colorimetrischen Messungen werden nach 15 min vorgenommen. Die Eichkurve zur Auswertung der Messungen sollte für jede frisch bereitete Menge des Indicators neu aufgenommen werden.

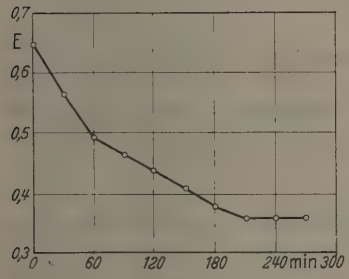

Abb. 4

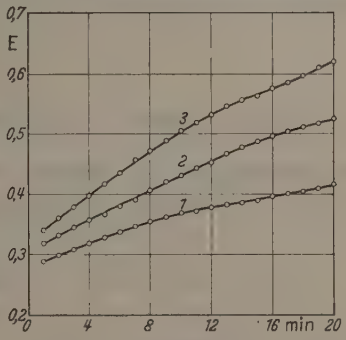

Abb. 5

Abb. 4. Abhängigkeit der Extinktion der frisch hergestellten Variaminblaulösung (~ 10 mg Variaminblau/50 ml) von der Zeit

Abb. 5. Extinktionswerte einer Kupferionen enthaltenden Variaminblaulösung (~ 10 mg VB/50 ml) in Abhängigkeit von der Zeit. Kurve *1* 10 μg Cu; Kurve *2* 50 μg Cu; Kurve *3* 100 μg Cu

Bekannte Mengen von Kupfer(II)-ionen wurden in Anwesenheit großer Überschüsse spektralreiner Zink-[6], Cadmium-[7] oder Ammoniumsalze[8] bestimmt; man stellte fest, daß diese Ionen keinen störenden Einfluß ausüben und daß weiter die Möglichkeit besteht, Kupfer(II)-ionen in Konzentrationen von 0,0001% in den genannten Substanzen von hoher Reinheit zu bestimmen.

Die Bestimmungen können nur in Abwesenheit von oxydierend oder reduzierend wirkenden Substanzen vorgenommen werden.

Zusammenfassung

Zur colorimetrischen Bestimmung der Kupfer(II)-ionen kann Variaminblau (4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin) als Reagens angewandt werden. Nach durchgeführten Untersuchungen des Einflusses der Zeit, der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung, sowie der Menge und Konzentration des Reagenses auf den Extinktionswert der geprüften Lösungen, wurden die Arbeitsbedingungen festgelegt. Es wurden Kupfer(II)-ionen in einigen farblosen, leicht in Wasser löslichen spektralreinen Substanzen bestimmt.

Bei den Versuchsarbeiten hat Frau Z. Jarosz uns Mithilfe geleistet, wofür Verfasser ihr hiermit seinen herzlichsten Dank ausspricht.

Literatur

[1] Erdey, L., u. A. Bodor: Diese Z. **137**, 410 (1952/53). — [2] Erdey, L., u. F. Szabadváry: Diese Z. **155**, 90 (1957). — [3] Erdey, L., u. F. Szabadváry: Acta chim. Acad. Sci. hung. 8, 191 (1955); vgl. diese Z. **152**, 366 (1956). — [4] Erdey, L., u. F. Szabadváry: Acta chim. Acad. Sci. hung. **13**, 335 (1958); vgl. diese Z. **161**, 366 (1958). — [5] Erdey, L., u. F. Szabadváry: Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 311 (1954); vgl. diese Z. **147**, 142 (1955) — [6] Gregorowicz, Z.: Chem. analit. (Warszawa) **2**, 281 (1957). — [7] Kubala, J.: Nicht veröff. — [8] Ogiołda, K.: Chem. analit. (Warszawa) **4**, 633 (1959).

Dr. Ing. Z. Gregorowicz, Gliwice, Piramowicza 8 (Polen)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Die Trennung des Silbers von Blei durch Extraktion als Tributylammonium-silberrhodanid

Von

Max Ziegler, Herbert Sbrzesny und Oskar Glemser

(Eingegangen am 17. Juli 1959)

Die Extrahierbarkeit von Übergangsmetallen in Form der substituierten Ammoniumsalze der komplexen Rhodanosäuren[4] ist, wie kürzlich gezeigt worden ist[3], mit Erfolg auch zur Extraktion von Silbersalz aus dessen wäßriger Lösung verwendbar. Besonders gut eignet sich hierzu das

Tri-n-butylammoniumsalz der komplexen Säure, weil Tri-n-butylammoniumsalze schwacher Säuren — z. B. das Acetat — im Vergleich zu den entsprechenden höher substituierten Ammoniumsalzen weniger zur Hydrolyse neigen. Höher substituierte aliphatische und insbesondere aromatische Amine reagieren oft nur mit Mineralsäuren im Überschuß unter Salzbildung. Hohe Aciditäten sind jedoch der Komplexbildung des Übergangsmetalls, hier der des $[Ag(SCN)_4]^{3-}$, abträglich. Tributylammoniumacetat ist als Lösung von p_H 7 darstellbar, ist zu Pufferungszwecken verwendbar und kann durch überschüssige Essigsäure oder Pufferlösungen auf jeden gewünschten p_H-Wert des schwächer sauren Bereiches eingestellt werden.

Die Extraktionsbedingungen

Dieser für die verschiedenen extraktiven Trennungen wichtige Gesichtspunkt (siehe auch[5]) liefert die Möglichkeit der Trennung des Silbers von Blei. Letzteres bildet bei p_H-Werten nahe dem Neutralpunkt ein schwerlösliches basisches Rhodanid Pb(OH)SCN. Dessen Abscheidung wäre abgesehen von der Gefahr eines Einschlusses geringer Silbermengen bei Extraktionen hinderlich, da sich die spezifisch schwere Bleiverbindung in nichtwäßrigen Medien der Dichte > 1 ablagert. Nimmt man die Extraktion in der unten beschriebenen Weise bei p_H 5 vor, so erfolgt keine Abscheidung des Bleies und man kann mit Methylenchlorid als spezifisch schwerer Unterphase arbeiten. Blei bildet keinen extrahierbaren Rhodanidkomplex.

Wismutsalz wird durch das zugefügte Kaliumrhodanid beim Abpuffern komplex in Lösung gehalten, aber mit Methylenchlorid nicht extrahiert.

Kupfer(II)-salze werden durch Methylenchlorid ebenfalls extrahiert und später mit H_2S gefällt. Deshalb muß bei Anwesenheit störender Kupfermengen eine Extraktion unter Verwendung von Kupferron[2] vorausgeschickt werden.

Eisen(III)-salze werden bei dem eingestellten p_H-Wert nur in geringem Maße extrahiert. Durch Ansäuern der nichtwäßrigen Phase mit acetoniger Salzsäure verhindert man ihre Fällung durch Schwefelwasserstoff.

Hieraus sind unmittelbar Schlüsse auf den Trenneffekt zulässig, da mitextrahiertes Blei als Bleisulfid mitgefällt werden würde und andererseits aus reiner Bleisalzlösung gewonnene Extrakte nach ihrer Veraschung nur Spuren von Blei enthalten.

Als Ausgangsmaterial für die Bleisalzlösung wurde Blei mit einem Silbergehalt von 0,001%* benutzt. Bei hohen Bleikonzentrationen wurde die benutzte Lösung durch Extraktion nach dem beschriebenen Verfahren von Silber gereinigt.

* E. Merck, Darmstadt.

Die Abscheidung und Bestimmung des Silbers

Die Fällung des Silbers aus der nichtwäßrigen Phase kann durch Chlorid oder auch Salzsäure in quantitativem Maße nicht erfolgen, da Silber als Tributylammonium-silberchlorid in nichtwäßrigen Medien

Tabelle 1

Silber			Blei	Verhältnis
gegeben mg	gefunden mg	Fehler %	mg	Ag:Pb
79,7	79,52	− 0,2	340	1 : 5
79,7	79,7	± 0	660	1 : 8
79,7	79,7	± 0	1 000	1 : 12
25,78	25,8	+ 0,1	660	1 : 26
79,7	79,0	− 0,9	2 500	1 : 30
79,7	79,7	± 0	3 000	1 : 37
25,78	25,8	+ 0,1	—	—
79,7	79,69	− 0,01	—	—
79,7	80,1	+ 0,45	4 000	1 : 50
25,78	26,2	+ 1,2	1 500	1 : 60
38,31	38,6	+ 0,8	2 500	1 : 60
79,7	79,65	− 0,05	6 800	1 : 81
79,7	78,8	− 1,1	10 000	1 : 125
79,7	79,8	+ 0,13	10 000	1 : 125
25,78	25,8	+ 0,1	3 500	1 : 140
37,76	37,9	+ 0,4	5 000	1 : 140
25,78	25,9	+ 0,5	5 000	1 : 200
17,38	17,28	− 0,6	46 000	1 : 2710
17,38	17,52	+ 0,8	129 550	1 : 7620

Tabelle 2

Silber			Blei	Kupfer	Eisen	Wismut	Verhältnis
gegeben mg	gefunden mg	Fehler %	mg	mg	mg	mg	Ag:Pb:Cu:Fe:Bi
32,6	32,46	− 0,4	260	—	—	65	1:7:—:—:2
32,6	32,63	+ 0,1	260	—	—	300	1:7:—:—:9
21,74	21,93	+ 0,8	900	—	—	1 000	1:40:—:—:45
21,74	21,9	+ 0,8	2 500	—	—	1 000	1:120:—:—:45
21,2	20,96	− 1,1	—	—	—	24 300	1:—:—:—:1210
79,7	79,75	+ 0,06	1 000	90	—	—	1:13:1
25,78	25,9	+ 0,5	900	320	—	—	1:38:13
51,56	51,17	− 0,75	900	320	—	—	1:18:6
17,38	17,31	− 0,35	9 250	—	400	—	1:545:—:23
17,38	17,23	− 0,9	13 800	—	400	—	1:810:—:23
17,38	17,47	+ 0,3	32 100	—	1000	—	1:1895:—:60

löslich ist[3]. Die Behandlung mit Schwefelwasserstoff aber spricht auch auf das vorliegende Komplexsalz an. Aus wäßriger Silbersalzlösung wird ein unmittelbar wägbares Ag_2S als Folge der Einwirkung des Luftsauer-

stoffs[1] nicht erhalten. Setzt man bei der Fällung aus der nichtwäßrigen Phase jedoch Schwefelkohlenstoff zu, so erfolgt keine Schwefelabscheidung, und es wird nach erfolgtem Waschen ein stöchiometrisch zusammengesetztes Silbersulfid erhalten, das nach dem Trocknen bei 130° C zur Auswaage gelangen kann. Wie Tab. 1 zeigt, erhält man bis zum Verhältnis Ag:Pb = 1:7600 analytisch brauchbare Werte für Silber.

In Tab. 2 sind die Analysenergebnisse für die Extraktion des Silbers bei Gegenwart von Blei, Kupfer, Eisen und Wismut zusammengefaßt. Bis zum Verhältnis Ag:Pb:Bi = 1:120:45, Ag:Bi = 1:1210, Ag:Pb:Cu = 1:38:13 und Ag:Pb:Fe = 1:1895:60 sind die erhaltenen Analysenwerte analytisch durchaus brauchbar.

Arbeitsvorschrift

Extraktion des Silbers

Die Lösung des Materials in Salpetersäure wird durch Abdampfen — möglichst bis zur Trockne — von überschüssiger Säure befreit, mit wenig Wasser aufgenommen und in einen Schütteltrichter mit kurzem Rohransatz übergeführt. Nach dem Abpuffern mit 10 ml Pufferlösung (erforderlichenfalls mehr) auf p_H 4,9 bis 5,0 fügt man 8 ml Tributylammoniumacetatlösung und 4 ml 40%ige Kaliumrhodanidlösung hinzu. Ein sich trotzdem bildender Niederschlag von basischem Bleirhodanid kann durch Zusatz von Pufferlösung in Lösung gebracht werden. Man extrahiert mit 10 ml Methylenchlorid durch kräftiges Schütteln. Nach erfolgter guter Klärung (in etwa 5 min) der nichtwäßrigen Phase trennt man diese ab. Zur nachfolgenden zweiten Extraktion fügt man 4 ml Tributylammoniumacetat-, 2 ml Kaliumrhodanidlösung und 10 ml Methylenchlorid zu. Nach dem Abtrennen der nichtwäßrigen Phase wird nochmals mit 10 ml Methylenchlorid durchgeschüttelt.

Die vereinigten nichtwäßrigen Phasen schüttelt man mit 20 ml Wasser zur Reinigung von geringen Mengen der wäßrigen, Blei enthaltenden Phase durch.

Extraktion des Kupfers

Diese erfolgt mit Kupferron vor der des Silbers aus schwach mineralsaurer Lösung. Man verwendet jeweils 8 ml Kupferronlösung und 10 ml Methylenchlorid zu einer Ausschüttelung. Die Anzahl der Ausschüttelungen richtet sich nach der Kupfermenge. 90 mg Cu sind mit einer Extraktion entfernbar, 300 mg Cu mit 4 Extraktionen. Dabei wird ein auftretender Niederschlag der blaugrünen Kupferverbindung mit der nichtwäßrigen Phase abgelassen.

Fällung des Silbers

Zur nichtwäßrigen Phase fügt man 5 ml acetoniger Salzsäure sowie 10 ml Schwefelkohlenstoff und fällt das Silber durch 5—7 min langes Einleiten eines mäßigen Schwefelwasserstoffstromes. Der Niederschlag wird durch einen Porzellanfiltertiegel 1A1 abfiltriert und 2—3 mal mit je 5 ml Schwefelkohlenstoff gewaschen. Man trocknet 30 min bei 130° C und wägt als Ag_2S aus. Umrechnungsfaktor für Silber 0,8706.

Reagentien

1. Pufferlösung p_H = *4,9.* 200 g Natriumacetat p.a. und 20 ml Eisessig p.a. im Liter.

2. Kaliumrhodanid. 40%ige wäßrige Lösung.

*3. Tri-n-butylammoniumacetat**. 100 ml Tributylamin und 100 ml Wasser werden nach Zusatz von 15 g Aktivkohle mit 50 ml Eisessig unter Umrühren und Kühlen versetzt. Nach Zugabe von weiteren 100 ml Wasser fügt man unter Rühren und Kühlen weiter 50 ml Eisessig hinzu. Man rührt etwa 15 min lang und filtriert die Aktivkohle ab. Schließlich setzt man unter Rühren noch weitere 70 ml Wasser und 70 ml Eisessig zu, sowie 15 g Aktivkohle und rührt etwa 30 min lang. Danach filtriert man die Kohle ab.

4. Kupferron. 6%ige wäßrige Lösung.

5. Acetonige Salzsäure. 100 ml Aceton mit einem Zusatz von 1 ml konz. Salzsäure.

Anwendbarkeit des Verfahrens

Die beschriebene Extraktion eignet sich zur Untersuchung von Blei, Blei-Wismutlegierungen, von Metallkörnern der Lötrohrtechnik sowie von Blei- und Wismutsalzen.

Zusammenfassung

Die Extraktion des Silbers mit Methylenchlorid als Tri-n-butylammoniumsilberrhodanid erlaubt Trennungen von Blei bis zum Verhältnis Ag:Pb = 1:7500. Das Silber wird aus der nichtwäßrigen Phase mit Schwefelwasserstoff gefällt und gelangt als Ag_2S zur Wägung. Es wird gleichzeitig eine Trennung von Wismut bis zum Verhältnis Ag:Bi = 1:1200 erzielt.

Dem Herrn Bundesminister für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Unterstützung.

Literatur

[1] Rüdisüle, A.: Nachweis, Bestimmung und Trennung der chem. Elemente. Band II, S. 315. Bern 1913. — [2] Strafford, N., u. P. F. Wyatt: Analyst **72**, 54 (1947); vgl. diese Z. **128**, 335 (1948); siehe auch Abrahamczik, E.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 107 (1951); vgl. diese Z. **134**, 120 1951/52). — [3] Ziegler, M.: Angew. Chem. **70**, 745 (1958). — [4] Ziegler, M., u. O. Glemser: Angew. Chem. **68**, 411 (1956). — [5] Ziegler, M., O. Glemser u. N. Petri: Angew. Chem. **69**, 174 (1957); vgl. diese Z. **159**, 145 (1957/58). — Ziegler, M., O. Glemser u. A. v. Baeckmann: Diese Z. **160**, 324 (1958).

Prof. Dr. O. Glemser, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Hospitalstr. 8—10

---

* Lieferbar von der Fa. Dr. Th. Schuchardt.

Aus dem Entwicklungslaboratorium der Valvo G.m.b.H.
Radioröhrenfabrik Hamburg

1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol (PAN) als photometrisches Reagens

Bestimmung von Zink und Cadmium in Nickel

Von
Wilhelm Berger und Heinz Elvers

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 18. Juli 1959)

Kürzlich haben wir[1] über einige Anwendungen von 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol (PAN) für qualitative Untersuchungen berichtet.

Im folgenden beschreiben wir eine Methode zur photometrischen Bestimmung von Zink und Cadmium in Nickel bzw. in Nickelverbindungen. Zwei andere Anwendungen der Chelatbildung mit PAN zur quantitativen Bestimmung von Uran und Kobalt[2] sind uns erst nach Abschluß unserer Arbeit bekannt geworden.

Für die quantitative Bestimmung von Zink und Cadmium in Reinstnickel besteht in der Elektronenröhrenindustrie ein erhebliches Interesse, z. B. sind diese Elemente in Nickel für Oxyd-Kathoden und sonstige Verwendung im Hochvakuum ausgesprochen unerwünscht und eine entsprechende Überwachung des Rohmaterials ist zweckmäßig. Ähnliches gilt für galvanisch erzeugte Nickelschichten und für die Kontrolle der verwendeten Nickelbäder.

Als empfindliches photometrisches Verfahren war uns dazu nur die Dithizonmethode[4] bekannt. Da hierbei große Mengen Cyanid zu einer sauren Lösung hinzugefügt werden müssen, sehen wir diese Methode für Routineuntersuchungen als nicht ungefährlich an. Im übrigen ist die Trennung Nickel-Cadmium mit Dithizon unvollständig.

D. A. Downey[3] arbeitet nach einem Verfahren, bei dem das Zink als Thiocyanatkomplex mit einem Amylalkohol-Äther-Gemisch ausgeschüttelt und dann komplexometrisch bestimmt wird. Das Verfahren ist aber mit einer Erfassungsgrenze von 100 μg Zink ziemlich unempfindlich.

Für kleine Mengen ungeeignet ist nach unserer Erfahrung auch ein von C. C. Miller u. I. A. Hunter[6] beschriebenes Verfahren, bei dem das Zink an einem Anionenaustauscher als Chlorokomplex gebunden wird. Bei der Suche nach weiteren brauchbaren Zinkreagentien stießen wir dann auf den schon für komplexometrische Titrationen als Metallindicator verwendeten Farbstoff PAN (für den Chelatkomplex Metallion-PAN verwenden wir die Abkürzung „Panat“[1]).

Experimenteller Teil

Reagentien und Lösungen

Schwacher Ammoniumpuffer. 70 ml Ammoniak ($\sim 25\%$) + 10 g Ammoniumchlorid in 1 l Wasser;

Etwa 0,2 n *Kaliumcyanidlösung.* 15 g KCN in 1 l Wasser;

Farblösung. 0,10 g 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol in 100 ml Äthylalkohol;

Formalinlösung. Etwa 20 Gew.-%iger Formaldehyd;

Starker Ammoniumpuffer. 350 ml 25%iges Ammoniak + 54 g Ammoniumchlorid in 1 l Wasser;

Acetatpuffer. 400 g Natriumacetat krist. + 10 ml Eisessig in 1 l Wasser;

Carbaminatlösung. 0,225 g Natriumdiäthyldithiocarbaminat in 100 ml Wasser;

Zink-Eichlösung. 1 ml = 1 μg Zn (geglühtes Zinkoxyd oder Zinkmetall in Salzsäure lösen);

Cadmium-Eichlösung. 1 ml = 2 μg Cd (Cadmiumchlorid gelöst und Stammlösung durch Titration mit ÄDTA und Eriochromschwarz T als Indicator geprüft).

10%ige Kaliumcyanidlösung; 0,02 n Schwefelsäure.

PAN als photometrisches Reagens für Zink und Cadmium

PAN bildet mit Zink zwischen p_H 4,5 und 10, mit Cadmium zwischen p_H 6 und 10, rotgefärbte, stabile Chelatkomplexe, welche sich mit Chloroform extrahieren lassen. Stören würden bei dieser Bestimmung Nickel, Kupfer, Kobalt, Mangan und Eisen, da auch sie gefärbte Chelate geben. Durch Maskierung mit Kaliumcyanid und anschließende Demaskierung mit Formalin[5] lassen sich aber alle Störionen mit Ausnahme von Mangan weitestgehend ausschalten. Der PAN-Farbstoff muß schon vor Zugabe des Formalins in Lösung sein. Mangan kann durch Vorextraktion nach Zugabe des Cyanids entfernt werden. Das Zinkpanat ist gegen Diäthyldithiocarbaminat vollkommen beständig, während das Cadmiumpanat schnell unter Rückbildung des gelben Farbstoffs zerstört wird. Wird die Lichtabsorption der Chloroform-Panatlösung vor und nach der Carbaminatbehandlung gemessen, so lassen sich beide Elemente nebeneinander quantitativ bestimmen.

Die Bestimmung wird bei p_H 10 vorgenommen, so daß keine Gefahr durch Entwicklung von Cyanwasserstoff besteht. Die im folgenden angegebenen Mengen Kaliumcyanid und Formalin müssen ungefähr eingehalten werden — zu wenig Kaliumcyanidüberschuß und zu viel Formalin lassen Störionen wie Kupfer, Nickel und Kobalt etwas durchkommen, bei großem Überschuß an Cyanid und zu wenig Formalin wird nicht alles Zink ausgetrieben.

Direkte Bestimmung. Die schwachsaure Metallösung wird in einem 100 ml-Schütteltrichter mit 2 ml schwachem Ammoniumpuffer versetzt und auf etwa 20 ml verdünnt. Dann wird 1 ml Farblösung hinzugefügt und 30 sec geschüttelt. Anschließend werden 10 ml Chloroform dazu pipettiert; man schüttelt 1 min, wartet 3 min zur Phasentrennung und läßt dann den Chloroformextrakt durch einen im Trichterstiel angebrachten Wattebausch ab. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Maskierungsmethode. Mit den folgenden Konzentrationen an Maskierungs- und Demaskierungsmitteln wurde praktisch kein Unterschied zu der direkten Bestimmung (Tab. 1) gefunden.

Tabelle 1

Eichlösung			Extinktion	
ml	µg Zn	µg Cd	direkte Methode	Maskierungsmethode
0,5	0,5	—	0,04	0,04
2,0	2,0	—	0,17	0,15
5,0	5,0	—	0,42	0,41
10,0	10,0	—	0,84	0,83
0,5	—	1,0	0,04	0,04
2,5	—	5,0	0,22	0,21
5,0	—	10,0	0,43	0,43
10,0	—	20,0	0,87	0,86

Die schwachsaure Metallösung wird in einem 100 ml-Schütteltrichter mit 2 ml schwachem Ammoniumpuffer versetzt und auf etwa 15 ml verdünnt. Dann fügt man unter leichtem Mischen 5 ml 0,2 n Kaliumcyanidlösung, 1 ml Farblösung und 0,2 ml Formalinlösung nacheinander hinzu, schüttelt 30 sec und extrahiert anschließend wie oben angegeben, mit Chloroform. Photometriert wird in Küvetten mit 10 mm Schichtlänge, als Vergleichslösung dient eine unter gleichen Bedingungen ausgeschüttelte Farblösung.

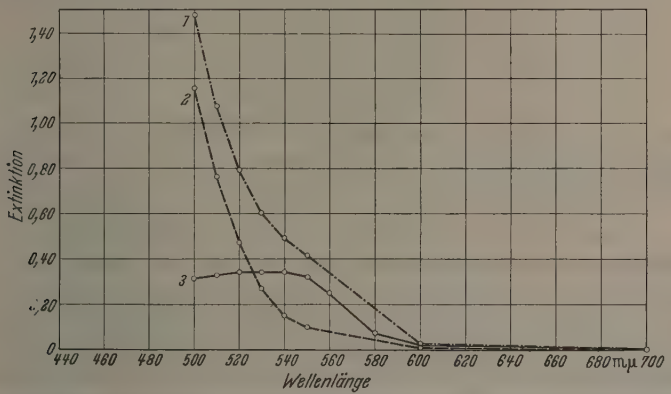

Abb. 1. *Extinktion von Zinkpanat.* Etwa 5 µg Zn bei p_H 6 mit 10 ml Chloroform ausgeschüttelt; Küvette 1,000 cm; *1* Zinkpanat gegen Chloroform; *2* Farblösung gegen Chloroform; *3* Zinkpanat gegen Farblösung

Aus Tab. 1 ersieht man, daß in dem angegebenen Bereich das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt wird.

Die Farbkurve, aufgenommen mit dem Zeiss-Spektralphotometer PM Q II, ergab ein Extinktionsmaximum zwischen 520 und 540 mµ (Abb. 1). Von den vorrätigen Filtern des Zeiss Elektrophotometers Elko II zeigte entsprechend Filter S 55 die größte Extinktion und wurde für alle

weiteren Messungen verwendet. Es ist auch günstig, bei möglichst hoher Wellenlänge zu messen, da bei 520 mμ die Absorption des gelben Farbstoffs schon ziemlich groß wird.

Tabelle 2

Zeit	Extinktion (2 μg Zn)
nach 5 min	0,165
nach 20 min	0,169
nach 120 min	0,168
nach 2 Tagen	0,163

Die Chloroformlösungen der Panate sind sehr beständig, wie aus Tab. 2 ersichtlich ist.

Um die Selektivität der Bestimmung mit Maskierungsmitteln festzustellen, wurden Überschüsse an möglichen Störionen zugesetzt.

Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Zur Bestimmung von Zink und Cadmium nebeneinander wurde die Gesamtextinktion gemessen, dann wurde der Extrakt 1 min mit 10 ml Carbaminatlösung geschüttelt und die Abnahme der Extinktion festgestellt.

Tabelle 3

Vorgelegt in Mikrogramm						Gefunden in Mikrogramm		Abweichung in Mikrogramm	
Ni	Co	Cu	Fe^{3+}	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd
100	—	—	—	5,0	—	5,0	—	0,0	—
100	20	10	—	5,0	—	5,3	—	+ 0,3	—
50	20	5	—	5,0	—	5,3	—	+ 0,3	—
20	10	5	5	5,0	—	5,4	—	+ 0,4	—
—	—	—	10	5,0	—	6,4	—	+ 1,4	—
—	—	—	—	5,0	18	5,0	—	0,0	—
—	—	—	—	10,0	9,1	10,4	8,5	+ 0,4	− 0,6
—	—	—	—	5,0	13,6	5,0	13,3	0,0	− 0,3

Tab. 3 zeigt, daß die 20fache Menge Nickel noch keine Abweichung bringt. Die durch Eisen(III) erzeugte Erhöhung läßt sich durch vorherige Reduktion vermeiden.

Zink- und Cadmiumbestimmung in Nickelverbindungen

Bei größeren Nickelüberschüssen lassen sich Zink und Cadmium nicht selektiv durch eine Extraktion ausschütteln. Es werden immer etwas Nickel und besonders auch etwa anwesendes Kupfer mit ausgeschüttelt. Eine weitere Trennung ist aber möglich durch Behandlung des Chloroformextraktes mit 0,02 n Säure. Hierbei gehen Zink und Cadmium durch Zerlegung des Farbkomplexes in die wäßrige Phase, während das Nickelpanat unverändert in der organischen Phase bleibt. Die endgültige Bestimmung erfolgt dann nach der Maskierungsmethode.

Für *Nickelmetall* wurde folgende Vorschrift verwendet:

In einer Porzellanschale werden 100 mg Probe eingewogen, mit 2 ml Salpetersäure (2:1) gelöst und bis fast zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 20 ml Wasser in einen 100 ml-Schütteltrichter übergespült. Nun werden 1 ml starker Ammoniumpuffer, 10 ml 10%ige Kaliumcyanidlösung, 2 ml Farblösung und 2 ml Formalinlösung in der angegebenen Reihenfolge unter gleichzeitigem Mischen zugegeben und dann wird 30 sec geschüttelt. Jetzt fügt man 10 ml Chloroform

hinzu, schüttelt 1 min, wartet 2 min zur Phasentrennung und läßt die Chloroformphase in einen zweiten Schütteltrichter ab.

Die wäßrige Phase wird mit 1 ml Farblösung und 1 ml Formalinlösung versetzt und die Extraktion wiederholt. Die vereinigten Chloroformextrakte werden mit 20 ml 0,02 n Schwefelsäure 30 sec geschüttelt. Die Chloroformphase wird verworfen. Die wäßrige Phase wird mit 1 ml schwachem Ammoniumpuffer, 5 ml 0,2 n Kaliumcyanidlösung und 1 ml Farblösung 30 sec geschüttelt.

Durch Extraktion mit 10 und 5 ml Chloroform läßt sich jetzt alles Mangan entfernen. Ist bekannt, daß kein Mangan vorhanden ist, so kann auf diese Vorextraktion verzichtet werden.

Die wäßrige Phase wird dann mit 2 ml Farblösung und 0,2 ml Formalinlösung 30 sec geschüttelt. Mit 15 und 5 ml Chloroform wird extrahiert, die Chloroformphase wird in einem 25 ml-Meßkolben aufgefüllt.

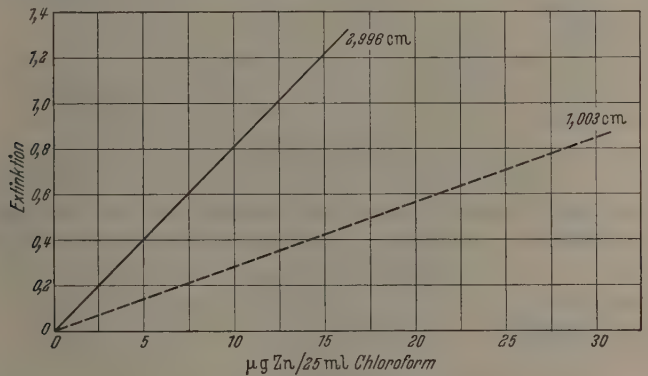

Abb. 2. *Eichkurven der Zn-Bestimmung.* Elko II; Filter S 55

Die Extinktion wird mit Filter S 55 gegen eine aus allen verwendeten Chemikalien hergestellte Blind-Farblösung gemessen. Je nach Gehalt verwendet man Küvetten mit 10 mm oder 30 mm Schichtdicke.

Die meisten Nickelsorten enthalten kein Cadmium. Zur Prüfung kann man die gemessene Chloroformlösung mit 10 ml Carbaminatlösung 30 sec schütteln. Die Extinktionsabnahme entspricht dann dem Cadmiumgehalt.

Bei Mangangehalten $> 0{,}1\,\%$ geht bei der Vorextraktion Zink verloren. Man kann dann statt dessen eine Zwischenextraktion im schwachsauren Bereich vornehmen, wobei das Mangan zurückbleibt. Der Schwefelsäureextrakt wird mit etwa 1 ml Acetatpuffer auf p_H 6 eingestellt, mit 2 ml Farblösung versetzt und 30 sec geschüttelt. Dann wird mit 15 und 5 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroformphase wird mit 20 ml 0,02 n Schwefelsäure 30 sec geschüttelt und dann das Zink, wie oben angegeben, nach der Maskierungsmethode bestimmt.

Zur Aufstellung der Eichkurven ist es nicht notwendig, in Gegenwart von Nickel zu arbeiten. 1, 5, 10, 15 und 30 ml der Zink- oder Cadmium-Eichlösungen werden in einem 100 ml-Schütteltrichter eventuell etwas verdünnt und nacheinander unter Mischen mit 1 ml schwachem Ammoniumpuffer, 5 ml 0,2 n Kaliumcyanidlösung, 2 ml Farblösung und 0,2 ml Formalinlösung versetzt. Die Mischung wird 30 sec geschüttelt und dann mit 15 und 5 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroformextrakte werden in einem 25 ml-Meßkolben aufgefüllt und die Extinktion, wie oben angegeben, gemessen (Eichkurven siehe Abb. 2 u. 3).

Galvanische Nickelbäder enthalten meistens Borsäure, welche die Zinkbestimmung etwas erniedrigen kann. Eineinmaliges Abdampfen der eingetrockneten Probe mit 10 ml Methanol schafft hier Abhilfe.

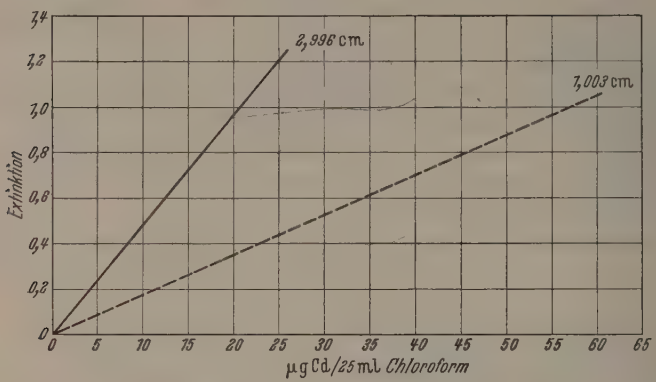

Abb. 3. *Eichkurven der Cd-Bestimmung.* Elko II; Filter S 55

Zur Erprobung wurden synthetische Lösungen mit möglichen Störionen hergestellt und nach der angegebenen Vorschrift untersucht. Die Werte sind in Tab. 4 zusammengestellt. Es wurde immer mit Carbaminatlösung geschüttelt, und bei den hohen Mangangehalten wurde die Zwischenextraktion bei p_H 6 vorgenommen.

Tabelle 4

Vorgelegt in Mikrogramm								Gefunden in Mikrogramm		Abweichung in Mikrogramm	
Ni	H_3BO_3	Co	Cu	Fe	Mn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn
50 000	—	20	20	20	10	—	5,0	—	4,8	—	— 0,2
50 000	—	20	20	20	10	13,6	5,0	13,0	5,3	— 0,6	+ 0,3
50 000	—	50	200	50	10	9,2	5,0	9,6	5,0	+ 0,4	0,0
50 000	—	500	20	200	10	—	5,0	—	5,8	—	+ 0,8
50 000	—	500	20	20	10	—	5,0	—	5,3	—	+ 0,3
50 000	—	500	20	20	10	—	5,0	—	5,4	—	+ 0,4
50 000	—	—	—	—	200	—	4,8	—	4,8	—	0,0
50 000	—	—	—	—	200	—	4,8	—	4,6	—	— 0,2
25 000	25 000	—	—	—	—	—	9,5	—	9,4	—	— 0,1
25 000	25 000	—	—	—	—	—	9,5	—	9,3	—	— 0,2

Praktische Analysen

In Tab. 5 sind einige Zinkbestimmungen von Nickelmetall mit bekannten Hauptverunreinigungen zusammengestellt. Von der Lieferfirma dieser Proben ist ein Zinkgehalt angegeben, der unseres Wissens aus einer großen Einwaage nach klassischen Methoden bestimmt wurde.

Die PAN-Methode wird in unserem Kontrollaboratorium bereits für Routineuntersuchungen angewendet. In etwa 1 Std lassen sich 2 Bestimmungen durchführen. Versuche, die Zinkbestimmung auch auf Kobaltmetall anzuwenden, haben keinen Erfolg gehabt.

Tabelle 5

Nr.	Hauptverunreinigungen			lt. Lieferfirma	PAN-Methode		
	%	%	%	% Zn	1	2	3
1	0,2 Si	0,5 Fe	0,2 Mg	0,005	0,006	0,006	0,005
2	0,4 Si	0,2 Fe	0,3 Co	0,007	0,006	0,007	0,009
3	0,2 Si	0,1 Fe	1,0 Co	0,01	0,011	0,012	0,013
4	0,1 Si	0,1 Mn	0,6 Co	0,015	0,018	0,018	0,017
5	0,4 Cu	0,2 Mn	0,1 Ti	0,02	0,018	0,023	0,022
6	0,2 Cu	0,5 Mn	0,1 Ti	0,03	0,028	0,027	0,026
	0,1 Cr	0,1 Al					

Da aber nur verhältnismäßig wenige Elemente mit PAN reagieren und auch Maskierungsmöglichkeiten gegeben sind, läßt sich die Methode sicher auf eine Reihe anderer Materialien übertragen. In einigen Fällen, wie z. B. bei Erdalkalien wird keine Vortrennung notwendig sein.

Zusammenfassung

Es wird eine photometrische Methode der Zinkbestimmung in Nickel beschrieben, bei der auch gleichzeitig Cadmium erfaßt werden kann. Als Reagens dient PAN, welches mit Zink und Cadmium rote Chelate bildet, die sich photometrisch auswerten lassen. Störmöglichkeiten durch andere Kationen werden berücksichtigt. Die Methode arbeitet im Mikrogrammbereich und läßt sich auch auf andere Materialien übertragen.

Literatur

[1] Berger, W., u. H. Elvers: diese Z. **171**, 185 (1959). — [2] Cheng, K. L.: Analyt.Chemistry **30**, 1027 (1958); vgl. diese Z. **166**, 142 (1959). — Goldstein, G., u. Mitarb.: Analyt. Chemistry **31**, 192 (1959). — [3] Downey, T. A.: Plating **43**, 1335 (1956). — [4] Iwantscheff, G.: Das Dithizon und seine Anwendungen. Verlag Chemie, Weinheim (1958), S. 160. — [5] Kinnunen, I., u. B. Merikanto: Chemist-Analyst **41**, 76 (1952); vgl. diese Z. **143**, 212 (1954). — [6] Miller, C. C., u. I. A. Hunter: Analyst **79**, 483 (1954); vgl. diese Z. **147**, 77 (1955).

Dr. W. Berger, Hamburg-Altona, Grünebergstraße 11

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
Dortmund-Aplerbeck
in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

Die Bestimmung des Vanadiums durch photometrische Titration

Von
HEINRICH HARTKAMP

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 30. Juli 1959)

Zur photometrischen Bestimmung des Vanadiums benutzt man häufig die Reaktion zwischen fünfwertigem Vanadium und Wasserstoffperoxyd[5–7], bei der in saurer Lösung das rotorangefarbige Monoperoxo-vanadinylkation entsteht[4]. Diese Reaktion läuft indessen nicht quantitativ ab. Sie führt vielmehr nach Untersuchungen von K. F. JAHR[2] zu einem Gleichgewicht zwischen dem roten Monoperoxo-vanadinyl-kation und dem gelben Anion der dreibasischen Diperoxo-orthovanadinsäure:

$$[V(O\text{-}O)\cdot aq]^{3+} + H_2O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons [VO_2(O\text{-}O)_2\cdot aq]^{3-} + 6H^+. \quad (1)$$

Nur bei hohen Säurekonzentrationen und zugleich kleinen Wasserstoffperoxydgehalten ist das Gleichgewicht soweit nach links verschoben, daß sich das Monoperoxo-vanadinyl-kation, dessen Absorptionsmaximum bei $\lambda \approx 460\ m\mu$ der photometrischen Vanadiumbestimmung zugrunde liegt, einigermaßen quantitativ bildet.

Das obenstehende Gleichgewicht (1) verlangt die Einhaltung relativ eng gefaßter Konzentrationsvorschriften bei der photometrischen Bestimmung. Von dieser Beschränkung kann man auf zweierlei Weise freiwerden.

1. In den Spektren der Gleichgewichtsmischungen aus Monoperoxo-vanadinyl-Kationen und Diperoxo-orthovanadat-anionen tritt nahe bei $\lambda = 405\ m\mu$ ein isosbestischer Punkt auf. Die photometrische Messung bei dieser Wellenlänge ist deshalb weitgehend unabhängig von den Konzentrationsparametern der Meßlösungen[1]. Das Verfahren ist jedoch wegen der geringeren Molarextinktion beim isosbestischen Punkt weniger empfindlich als die Messung im Absorptionsmaximum des roten Kations; außerdem wird die Messung an der kurzwelligen Grenze des sichtbaren Spektrums vorgenommen, also in einem Wellenlängenbereich, in welchem viele, auch nur schwach gelb gefärbte Substanzen, namentlich begleitendes Eisen, schon merklich absorbieren. Diese Nachteile vermeidet das folgende Verfahren:

2. Im Monoperoxo-vanadinyl-kation lassen sich die Koordinationsstellen, die nicht durch die Peroxogruppe beansprucht werden, durch andere Komplexliganden, besonders durch Chelatbildner, besetzen. Die dabei resultierenden Komplexe sind bei hinreichend fester Bindung der Liganden für die obenstehende Gleichgewichtsreaktion (1) blockiert, so daß in den Lösungen ausschließlich Monoperoxo-vanadiumkomplexe oder -chelate vorliegen.

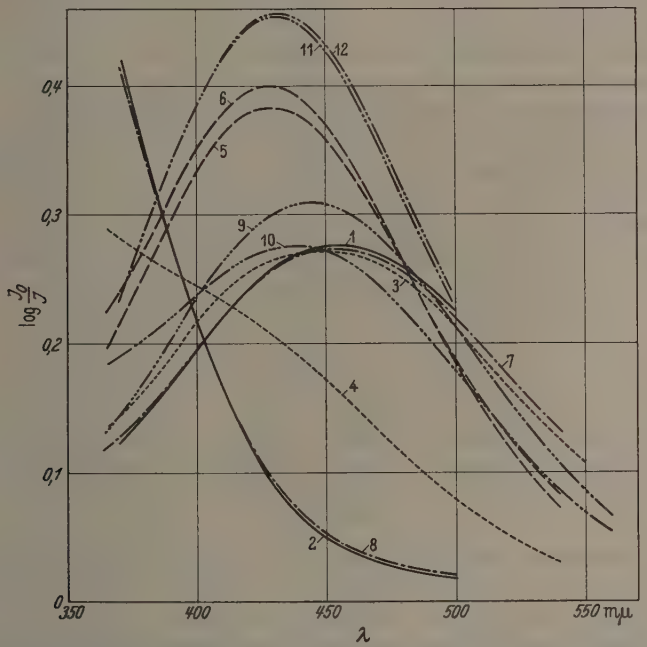

Abb. 1. Der Einfluß verschiedener Chelatbildner auf die Lichtabsorption der Gleichgewichtsmischungen aus Mono-peroxo-vanadinylkationen und Di-peroxo-orthovanadat-anionen. -Unicam SP 600; d = 1,00 cm; Messung gegen Wasser; 50 μg V/ml. Die Kurven *1, 3, 5, 7, 9* und *11* wurden an Lösungen mit 0,3% Wasserstoffperoxyd und 0,25 Mol H_2SO_4/l, die Kurven *2, 4, 6, 8, 10* und *12* an Lösungen mit 1,5% Wasserstoffperoxyd und 0,05 Mol H_2SO_4/l gemessen. *1* u. *2* ——— ohne Zusatz, *3* u. *4* -------- mit Dinatriumäthylendiamintetraacetat, *5* u. *6* ——— mit Nitrilotriessigsäure, *7* u. *8* -·——·- mit 6-Methyl-pyridin-2-carbonsäure, *9* u. *10* —·—·— mit Pyridin-2-carbonsäure, *11* u. *12* ——·——·— mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure

Auf dieser Grundlage beruht z. B. ein kürzlich von F. B. Martinez u. M. P. Castro[3] angegebenes Verfahren zur photometrischen Vanadiumbestimmung, bei welchem Äthylenglykol-bis-(β-aminoäthyläther)-N,N,N′,N′-tetraessigsäure als Chelatbildner verwendet wird.

Mit diesem Reagens läßt sich jedoch die Bildung von Diperoxo-orthovanadat-ionen nach Gl. (1) nur teilweise zurückdrängen. Dasselbe

gilt auch für einige andere Chelatbildner, nämlich Äthylendiamintetraessigsäure, Pyridin-2-carbonsäure (Picolinsäure), 6-Methyl-pyridin-2-carbonsäure und Nitrilotriessigsäure. Die Abb. 1 (Kurven 1—10) zeigt, in welchem Maße die Spektren der Gleichgewichtsmischungen aus Monoperoxo-vanadinyl-kationen und Diperoxo-orthovanadat-ionen durch diese Chelatbildner verändert werden. Die Spektren werden aber bei zugleich höherer Absorption nahezu unabhängig von der Säure- und Wasserstoffperoxydkonzentration, wenn man Pyridin-2,6-dicarbonsäure als Chelatbildner verwendet (Abb. 1, Kurven 11 u. 12).

Man erkennt den stabilisierenden Einfluß der Pyridin-2,6-dicarbonsäure besonders deutlich aus den Zahlenwerten der Tab. 1, in welcher die aus zahlreichen Konzentrationsreihen mit 0—150 μg Vanadium (= 0—3 μMol V) ermittelten speziellen Extinktionskoeffizienten $\alpha = (E - E_0)/C_V$[ml · μg^{-1} · cm^{-1}] als Funktion der Pyridin-2,6-dicarbonsäure-, Schwefelsäure- und Wasserstoffperoxydkonzentration zusammengestellt sind.

Tabelle 1. *Die Konstanz der Extinktionskoeffizienten wäßriger Peroxo-vanadiumlösungen bei Zusatz von Pyridin-2,6-dicarbonsäure*

% H_2O_2	6 μMol Pyridin-2,6-dicarbonsäure/ml			30 μMol Pyridin-2,6-dicarbonsäure/ml		
	0,1 n H_2SO_4	0,3 n H_2SO_4	0,5 n H_2SO_4	0,1 n H_2SO_4	0,3 n H_2SO_4	0,5 n H_2SO_4
0,03	0,00913	0,00911	0,00896	0,00901	0,00906	0,00905
0,15	0,00912	0,00902	0,00896	0,00912	0,00911	0,00907
0,30	0,00908	0,00900	0,00893	0,00908	0,00903	0,00903
0,90	0,00910	0,00906	0,00907	0,00911	0,00908	0,00904
1,50	0,00908	0,00902	0,00892	0,00911	0,00904	0,00900

Die Extinktionskoeffizienten lassen eine geringfügige systematische Verschiebung zu kleineren Werten mit steigender Schwefelsäurekonzentration erkennen. Ein entsprechender Einfluß der Wasserstoffperoxydkonzentration ist statistisch nicht festzustellen. Im statistischen Mittel weichen die Werte um $\pm$ 0,6% vom gemeinsamen Mittelwert $\bar{\alpha} = 0{,}00905$ ab.

Man kann demnach mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure zu einer von den Konzentrationsparametern unabhängigen Eichung für die photometrische Vanadiumbestimmung kommen. Eine entsprechende Eichkurve zeigt die Abb. 2. Die im Absorptionsmaximum des Peroxovanadinchelates mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure bei $\lambda = 432$ mμ gemessenen Extinktionen folgen dem Beerschen Gesetz mindestens bis zu Gehalten von 120 μg Vanadium/ml. Für die Molarextinktion bei dieser Wellenlänge wurde der Wert $\varepsilon_{432} = 456$ [l · Mol^{-1} · cm^{-1}] errechnet.

Als Chromophor tritt in diesen Lösungen eine definierte Verbindung auf, welche die Peroxogruppe, das Pyridin-2,6-dicarbonsäureanion und

Vanadium in den molaren Verhältnissen 1:1:1 enthält. Zu diesem Resultat führt das Jobsche Verfahren der kontinuierlichen Variation, mit dessen Hilfe das Molverhältnis Vanadium:Peroxyd bei großem Überschuß an Pyridin-2,6-dicarbonsäure, das Verhältnis Vanadium:Pyridin-2,6-dicarbonsäure bei großem Überschuß von Wasserstoffperoxyd bestimmt wurde*. Die Meßwerte sind in den Abb. 3 u. 4 dargestellt.

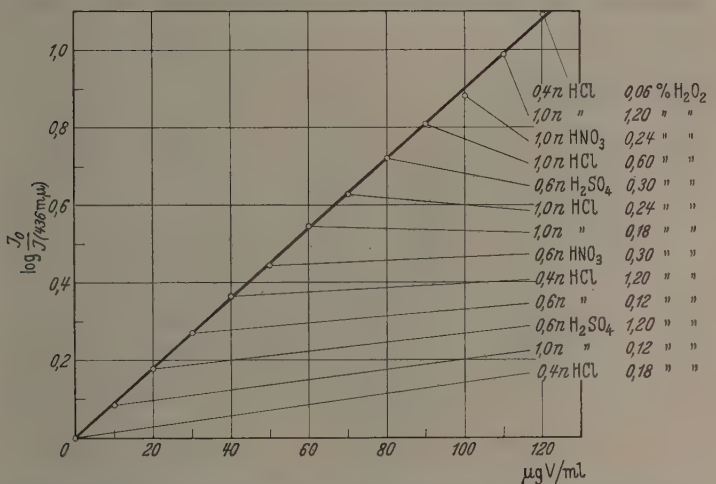

Abb. 2. Eichkurve für die photometrische Vanadiumbestimmung mit Wasserstoffperoxyd und Pyridin-2,6-dicarbonsäure bei wechselnden Konzentrationsparametern. Elko II, Hg-Lampe, Filter Hg 436 mµ; d = 1,003 cm; Messung gegen Wasser; 1 mg Pyridin-2,6-dicarbonsäure/ml

Die Bestimmung des Vanadiums durch Überführung in den Pyridin-2,6-dicarbonsäure-peroxovanadiumkomplex und anschließende photometrische Messung erscheint zwar vorteilhafter als die bisher gebräuchlichen Wasserstoffperoxydverfahren, zumal gleichzeitig vorhandenes dreiwertiges Eisen von überschüssiger Pyridin-2,6-dicarbonsäure in mineralsauren Lösungen als nahezu farbloser, bei größeren Eisengehalten blaßgrüner Komplex gebunden wird**. Die Eigenfarbe der Ionen anderer Metalle, die in legierten Stählen fast immer vorhanden sind, nämlich Chrom, Nickel, Kobalt, Kupfer, kann aber auf diese Weise nicht eliminiert werden.

* Anmerkung. Die Verbindung läßt sich recht einfach in sehr gut kristallisierter Form aus Ammoniummetavanadat, Pyridin-2,6-dicarbonsäure und Wasserstoffperoxyd erhalten. Nach der vorläufigen Analyse ist die Verbindung als Ammoniumsalz der Oxo-peroxoaquo-pyridindicarboxylato-vanadinsäure – $NH_4[VO(O_2)(H_2O)C_5H_3N(COO)_2]$ – zu formulieren.

** Bei sehr hohen Eisengehalten fällt dieser Komplex in Form gut ausgebildeter, hellgrüner, tetragonaler Bipyramiden aus.

Der Verlauf der Job-Kurve in der Abb. 4 legte nun den Gedanken nahe, das Vanadium in mineralsauren, wasserstoffperoxydhaltigen Lösungen maßanalytisch mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure bei photometrischer Indizierung neben anderen Metallen zu bestimmen. Die Möglichkeit dazu gibt einerseits der stöchiometrische Verlauf der Umsetzung von Pyridin-2,6-dicarbonsäure mit fünfwertigem Vanadium in sauren, wasserstoffperoxydhaltigen Lösungen, andererseits die ziemlich

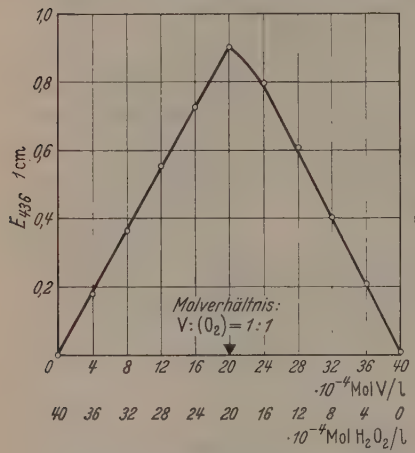

Abb. 3

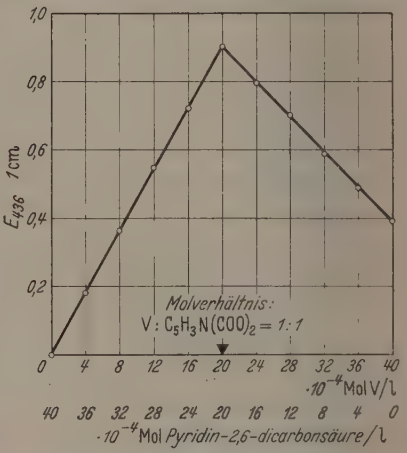

Abb. 4

Abb. 3. Bestimmung des Molverhältnisses $(O_2)^-$: V^v im Peroxovanadiumkomplex mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure. Photometer Eppendorf; Hg-Lampe; Filter 436 mμ; d = 1,00 cm; Messung gegen Wasser. 0,2 n salzsaure Lösungen mit 1 mg Pyridin-2,6-dicarbonsäure/ml

Abb. 4. Bestimmung des Molverhältnisses $C_5H_3N(COO)^{-2}$: V^v im Peroxovanadiumkomplex mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure. Photometer Eppendorf; Hg-Lampe; Filter 436 mμ; d = 1,00 cm; Messung gegen Wasser. 0,2 n salzsaure Lösungen mit 0,6% H_2O_2

hohe Molarextinktion des Pyridin-2,6-dicarbonsäure-peroxovanadiumkomplexes, die stets wesentlich höher ist als die unter optimalen Bedingungen mit sauren, wasserstoffperoxydhaltigen Vanadium(V)-lösungen erzielbaren Werte. Die Zugabe von Pyridin-2,6-dicarbonsäure zu solchen Lösungen muß also stets einen Anstieg der Extinktion hervorrufen, unabhängig von deren Anfangswert, bis das Molverhältnis Vanadium:Pyridin-2,6-dicarbonsäure = 1:1 erreicht ist. Der Verlauf der Titrationskurven, der in der Abb. 5 gezeigt wird, entspricht genau dieser Erwartung. Die Kurven knicken am Äquivalenzpunkt nicht ganz scharf ab; man muß deshalb den Äquivalenzpunkt graphisch durch lineare Extrapolation ermitteln. Das ist ohne merklichen Fehler möglich, wenn man die Konzentration der Maßlösung so hoch wählt, daß das insgesamt zugesetzte Reagensvolumen klein ist gegenüber dem Probenvolumen (Messung bei konstanter Schichtdicke).

Die Genauigkeit der Bestimmung ist im wesentlichen begrenzt durch die Einstellstreuung der photometrischen Meßwerte und durch die Fehler bei der graphischen Auswertung. Die Bestimmungen werden durch die Mehrzahl der üblichen Kationen und Anionen nicht gestört. Die in den Tab. 2, 3, 4 u.5 (S. 268/69) zusammengestellten Meßwerte lassen die Leistungsfähigkeit des Verfahrens erkennen.

Von den geprüften Elementen stören Niob, Tantal, Thorium, Zinn Zirkonium, Antimon und Kupfer nur, wenn ihre Menge die des zu bestimmenden Vanadiums um ein Vielfaches übersteigt; Titan stört, wenn es in etwa gleicher Menge wie Vanadium vorliegt. Die üblichen Anionen, Chlorid, Sulfat, Nitrat, Perchlorat, Acetat und auch Fluorid sind ohne Einfluß. Jodide stören wegen der Ausscheidung von freiem Jod. Ionen mit mehr oder weniger starker Eigenfarbe — Kobalt, Nickel, Eisen, Chrom — stören nicht. Hier liegt einer der wesentlichen Vorteile photometrischer Titrationen gegenüber gewöhnlichen photometrischen Messungen: Man kann auf die mitunter schwierige Maskierung oder Abtrennung von Nebenbestandteilen mit störender Lichtabsorption bzw. auf die Herstellung genau definierter Kompensationslösungen verzichten. Außerdem wird bei der Auswertung der Meßwerte eine graphische Ausgleichung der Meßwertschwankungen vorgenommen, so daß photometrischen Titrationen unter Umständen eine Genauigkeit innewohnt, die sonst nur durch Mehrfachanalysen zu erreichen ist.

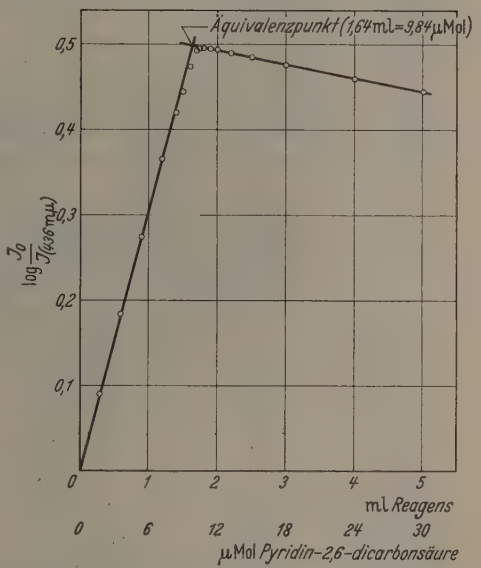

Abb. 5. Typischer Verlauf der Titrationskurve bei der photometrischen Titration des Vanadiums mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure. Photometer Eppendorf mit Titrierküvette; Hg-Lampe; Filter 436 mµ. Vorgelegt wurden 500,0 µg ≙ 9,81 µMol Vanadium (V) in 0,3 n Salzsäure mit 1% H_2O_2; Anfangsvolumen: 31 ml. Titrant: $6 \cdot 10^{-3}$ m Pyridin-2,6-dicarbonsäurelösung

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Vanadium in Stählen

Man löst eine Probe mit einem Gehalt von 0,3—2 mg Vanadium unter Erwärmen auf dem Sandbad in 15 ml Salzsäure-Salpetersäuremischung (3:1), verdünnt zu etwa 40 ml, filtriert vom Ungelösten ab und wäscht einige Male mit Wasser nach.

Tabelle 2. *Photometrische Titration reiner Vanadiumlösungen mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure*

Gegebene Menge V (μg)	Bedingungen	Gefundene Menge V (μg)	Abweichung %
50,0	1 n H_2SO_4; 1% H_2O_2	49,9; 52,0; 50,7	−0,2; +4,0; +1,4
100,0	1 n H_2SO_4; 1% H_2O_2	98,9; 99,6; 100,6	−1,1; −0,4; +0,6
500,0	1 n H_2SO_4; 1% H_2O_2	499,3; 493,7; 501,4	−0,14; −1,25; +0,28
500,0	0,1 n HCl; 1% H_2O_2	504,4	+0,9
500,0	0,3 n HCl; 1% H_2O_2	502,9	+0,6
500,0	0,6 n HCl; 1% H_2O_2	507,5	+1,5
500,0	1,1 n HCl; 1% H_2O_2	501,3	+0,26
500,0	1 n HNO_3; 1% H_2O_2	499,8	−0,04
500,0	2 n HNO_3; 1% H_2O_2	505,9	+1,2
500,0	15% H_3PO_4; 1% H_2O_2	504,4	+0,9
1000,0	1 n H_2SO_4; 1% H_2O_2	1005,7; 993,5; 996,6	+0,57; −0,65; −0,34

Im Mittel wurden 100,7 ± 1,1% der vorgelegten Menge gefunden.

Tabelle 3. *Einfluß von Fremdionen auf die Vanadiumbestimmung durch photometrische Titration mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure* (vorgelegt: 500 μg V)

Zusatz	μg V gefunden	Abweichung %	Zusatz	μg V gefunden	Abweichung %
100 mg Al^{III}	498	−0,4	21 mg Ga^{III}	500	0
47 mg Be^{II}	498	−0,4	19 mg Ga^{III}	501	+ 0,2
100 mg Ca^{II}	503	+0,6	1 mg In^{III}	504	+ 0,8
100 mg Cd^{II}	500	0	100 mg Mg^{II}	501	+ 0,2
85 mg Ce^{IV}	501	+0,2	100 mg Mn^{II}	495	− 1,0
100 mg Co^{II}	501	+0,2	1 mg Mo^{VI}	500	0
10 mg Cr^{VI} *)	489	−2,2	1 g NH_4^+	500	0
10 mg Cr^{III}	501	+0,2	5 mg Nb^{V} b)	595	+19
100 mg Cr^{III}	500	0	10 mg Ni^{II}	501	+ 0,2
10 mg Cu^{II}	511	+2,2	100 mg Ni^{II}	504	+ 0,8
5 μg Fe^{III}	504	+0,8	114 mg Sb^{V}	526	+ 5,2
5 μg Fe^{III} a)	501	+0,2	11 mg Sb^{V}	520	+ 4,0
20 μg Fe^{III}	507	+1,4	16 mg Sn^{IV}	595	+19
20 μg Fe^{III} a)	511	+2,2	5 mg Ta^{V} b)	575	+15
50 μg Fe^{III}	501	+0,2	12 mg Th^{IV}	514	+ 2,8
50 μg Fe^{III} a)	497	−0,6	50 μg Ti^{IV}	501	+ 0,2
100 μg Fe^{III}	503	+0,6	75 μg Ti^{IV}	504	+ 0,8
100 μg Fe^{III} a)	507	+1,4	100 μg Ti^{IV}	501	+ 0,2
500 μg Fe^{III}	503	+0,6	250 μg Ti^{IV}	520	+ 4,0
500 μg Fe^{III} a)	504	+0,8	100 mg Zn^{II}	495	− 1,0
10 mg Fe^{III}	511	+2,2	150 mg Fe^{III}, 20 mg Ni^{II}, 5 mg Mn^{II}	514	+ 2,8
100 mg Fe^{III}	504	+0,8	150 mg Fe, 20 mg Ni, 20 mg Mo, 5 mg Mn, 5 mg W	495	− 1,0
100 mg Fe^{III} a)	501	+0,2	150 mg Fe^{III}, 20 mg Ni^{II}, 20 mg Cr^{III}, 20 mg Mo^{VI}		
31 mg Ge^{IV}	501	+0,2	5 mg Mn^{II}, 5 mg W^{VI}	502	+ 0,4

* Mit H_2O_2 reduziert; a) In 15%iger H_3PO_4; b) Weinsaure Lösungen.

Das Filtrat (Gesamtvolumen 70—80 ml) bringt man in die Titrierküvette eines geeigneten Photometers* (zweckmäßig sind — genügende Konstanz der Lichtquelle und der Anzeige vorausgesetzt — solche Geräte, die nach der Einzellenausschlagsmethode arbeiten). Als Meßstrahlung dient Licht von der Wellenlänge $\lambda = 432$ mμ oder geeignetes Filterlicht, z. B. $\lambda_{Hg} = 436$ mμ von Quecksilberdampf-Spektrallampen. Dann gibt man 0,5—2 ml Perhydrol und gegebenenfalls einige Milliliter Phosphorsäure hinzu (zur Entfärbung des Eisens), stellt nach völliger Durchmischung das Galvanometer auf volle Durchlässigkeit (Extinktion 0) und

Tabelle 4. *Bestimmung des Vanadiums in legierten Stählen*

Nr.	Probe	Angegeb. V-Gehalt %	E mg	N	$\bar{x}$ % V	s % V
1	SS 3 Baustahl	0,220 ± 0,009	500—600	10	0,224	0,007
2	SS 8 Baustahl	0,645 ± 0,016	200—300	9	0,646	0,014
3	St 16 Werkzeugstahl	0,12	300	5	0,122	0,003
4	St 18 Werkzeugstahl	1,54	100	10	1,503	0,037
5	St 15 Werkzeugstahl	3,90	50	9	3,667	0,032

Tabelle 5. *Zusammensetzung der Stähle.* (V-Gehalt siehe oben)

Nr.	Sonstige Zusammensetzung der Stähle (V-Gehalt siehe oben)								
	% Si	% Mn	% Ni	% Cr	% Mo	% Cu	% C	% W	% Co
1	0,18	0,355	2,92	0,355	0,94	0,495			
2	0,81	0,79	0,048	3,07	0,425	0,185			
3	0,28	0,20	4,46	1,79	0,46		0,25	5,20	
4	0,20	0,25		4,97	0,54		0,70	18,1	4,91
5	0,61	0,35	0,14	4,70	0,13		1,20	9,70	

titriert schubweise mit einer wäßrigen Lösung von Pyridin-2,6-dicarbonsäure mit bekanntem Gehalt. Nach jeder Zugabe mißt man die Extinktion, die im Verlauf der Titration ein Maximum durchläuft. Durch lineare Extrapolation aus den Meßpunkten der Kurvenäste beiderseits des Maximums ermittelt man den Äquivalenzpunkt.

Reagenslösung. Pyridin-2,6-dicarbonsäure** ist nicht besonders leicht in Wasser löslich. Die Löslichkeit genügt aber zur Herstellung von 0,02—0,03 molaren Lösungen. Man wägt die berechnete Menge des ohne weitere Reinigung zu verwendenden Handelsproduktes ab, löst sie in heißem Wasser und füllt nach Abkühlung bis zur Marke auf.

Experimentelles. Die Absorptionsspektren wurden mit dem Spektralphotometer Unicam SP 600 gemessen. Zu den photometrischen Messungen wurden das Photometer Elko II der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, und das Photometer Eppendorf der Firma Netheler & Hinz, Hamburg, verwendet. Die photometrischen Titrationen wurden mit dem Photometer Eppendorf mit der schon früher beschriebenen Titriereinrichtung[8] durchgeführt.

---

* Vgl. die von H. Specker, H. Hartkamp u. E. Jackwerth[8] beschriebene Anordnung.

** Hersteller: Chem. Fabrik Dr. F. Raschig, Ludwigshafen am Rhein.

Zusammenfassung

Fünfwertiges Vanadium setzt sich in mineralsauren, wasserstoffperoxydhaltigen Lösungen mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure in stöchiometrischer Reaktion zu einer intensiv orangefarbigen Komplexverbindung um, welche Vanadium, die Peroxygruppe und das Pyridindicarbonsäureanion im molaren Verhältnis 1:1:1 enthält. Diese Reaktion ist die Grundlage eines photometrischen Titrationsverfahrens, mit dessen Hilfe Vanadium neben großen Mengen anderer Elemente, insbesondere neben Eisen und den Legierungselementen von Stählen, quantitativ bestimmt werden kann. Die Bestimmung erfordert keine Trenn- oder Maskierungsoperationen, sie kann vielmehr unmittelbar in der sauren Probenlösung vorgenommen werden. Die Streuung beträgt bei Vanadiummengen von 0,1—2 mg etwa $\pm$ 2%. Das Verfahren wurde an der Analyse von Bau- und Werkzeugstählen geprüft. Die photometrische Titration erweist sich als vorteilhaft gegenüber einfachen photometrischen Bestimmungen.

Literatur

[1] Hartkamp, H.: Diese Z. **169**, 339 (1959). — [2] Jahr, K. F.: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 810 (1941). — [3] Martinez, F. B., u. M. P. Castro: Chemist-Analyst **48**, 2 (1959). — [4] Meyer, J., u. A. Pawletta: Diese Z. **69**, 15 (1926). — [5] Pinsl, H.: Arch. Eisenhüttenwes. **11**, 293 (1937/38). — [6] Pinsl, H.: Z. angew. Chem. **50**, 115 (1937). — [7] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3. Aufl., New York 1959, S. 929. — [8] Specker, H., H. Hartkamp u. E. Jackwerth: Diese Z. **163**, 111 (1958).

Dr. Heinrich Hartkamp, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstraße 186

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

Photometrische Wasserbestimmung in Ketonen, Estern und Äthern

Von

E. Jackwerth und H. Specker

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 3. August 1959)

Mit höheren Ketonen und Phosphorsäureestern höherer Alkohole wird Kupfer(II)-chlorid aus konzentrierten lithiumchloridhaltigen wäßrigen Lösungen als rotoranges Lithiumtrichlorocuprat ($LiCuCl_3$) extrahiert. Wir konnten diese Farbreaktion von Kupfer(II)-salzen mit Lithiumchlorid für eine photometrische Bestimmung von Lithiumchlorid in organischen Lösungsmitteln auswerten[2]. Die Extinktionen dieser rot-

orangen organischen Lösungen sind empfindlich gegen Wassergehalte der Lösungsmittel und zwar fallen sie mit steigendem Wassergehalt in einem bestimmten Konzentrationsbereich (0,1—5%) linear ab. Auf Grund dieser Beobachtung haben wir versucht, Wassergehalte in organischen Lösungsmitteln, besonders in Ketonen, Estern und Äthern photometrisch zu titrieren oder zu photometrieren. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der gemessenen Extinktionen vom Wassergehalt des Acetons

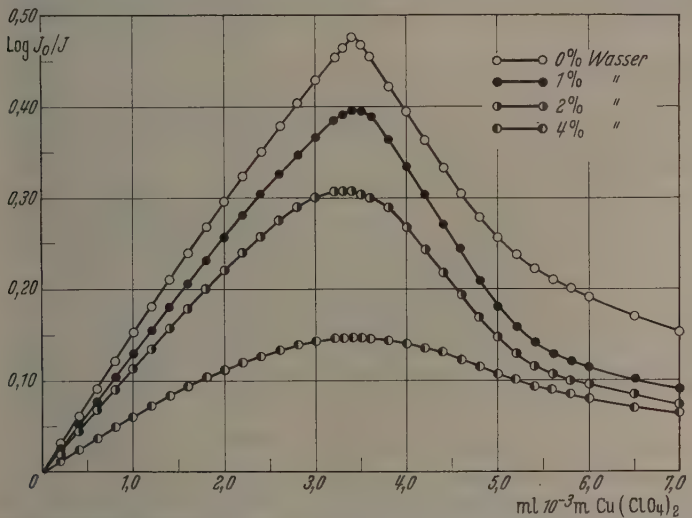

Abb. 1. Photometrische Titration von Lithiumchlorid mit Kupfer(II)-perchlorat in Aceton-Wassergemischen. Vorgelegt: 10 μ Mol LiCl in 25 ml (Photometer Eppendorf, Hg-Lampe, Filter 366 mμ)

bei photometrischen Titrationen. Die Maxima der Extinktionen in den Versuchsreihen liegen zwar immer beim Molverhältnis Lithiumchlorid zu Kupferperchlorat gleich 3:1, entsprechend der Reaktion

$$3\ LiCl + Cu(ClO_4)_2 = LiCuCl_3 + 2\ LiClO_4,$$

die Höhe der Maxima ist aber von der vorgegebenen Wassermenge abhängig. Trägt man die aus Abb. 1 erhaltenen maximalen Extinktionswerte der einzelnen Proben in Abhängigkeit vom Wassergehalt auf, dann erhält man von 0,1—5% Wasser in Aceton eine Gerade; sie kann als Eichgerade für eine photometrische Titration des Wassergehaltes bei jeweils gleicher vorgegebener Menge Lithiumchlorid und Kupferperchlorat als Titrierlösung benutzt werden. Diese Art der photometrischen Titration unterscheidet sich von den üblichen photometrischen Titrationen dadurch, daß hier die während der Titration erreichte maximale Höhe der Extinktion als Meßwert für den Wassergehalt genommen wird; mit

diesem Wert geht man in die vorher aufgestellte Eichgerade ein. Dieses Verfahren bedarf also einer vorhergehenden Eichung, die bei der üblichen photometrischen Titration bekanntlich nicht notwendig ist. Ebenso müssen die äußeren Bedingungen — Volumen und Schichtdicke der Meßlösung — von Eichproben und Analysenproben genau gleich sein.

Aufstellung der Eichgeraden und Arbeitsvorschrift für verschiedene Lösungsmittel. In 50 ml-Meßkolben gibt man 0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 und 2,0 ml Wasser und füllt mit scharf getrocknetem und über einer Feinkolonne destilliertem Aceton auf 50 ml auf. Man pipettiert je 25 ml dieser Eichlösungen in die Titrationsküvette[2], fügt genau 3,00 ml 0,01 m acetonige Lithiumchloridlösung (mit vorbehandeltem Aceton hergestellt) hinzu und läßt unter Rühren aus einer Bürette langsam und kontinuierlich 0,001 m acetonige Kupferperchloratlösung bis zum maximalen Ausschlag des direkt anzeigenden Photometers zufließen (Photometer Eppendorf, Netheler & Hinz, Hg-Lampe, Filter 366 mμ). Die verbrauchte Menge Titrierlösung ist uninteressant. Die abgelesenen maximalen Extinktionen der einzelnen Eichproben werden dann gegen den Wassergehalt des Acetons aufgetragen (Abb. 2). Zur Durchführung der Analysen gibt man 25 ml der Probe in das Titriergefäß, fügt 3,00 ml der Lithiumchloridlösung hinzu und verfährt weiter wie bei der Aufstellung der Eichgeraden. Enthält das Aceton mehr als 5% Wasser, wird die Probe mit dem scharf getrocknetem Aceton entsprechend verdünnt. Für die Eichgeraden der Wasserbestimmung in Estern, Äthern und Ketonen geht man am besten von Lösungen aus, die mit Wasser bei 20° C gesättigt sind, entnimmt den Wassergehalt aus der Literatur und verdünnt für die übrigen Proben der Eichreihe mit wasserfreien Anteilen. Die Zugabe von Lithiumchloridlösung und Kupferperchloratlösung erfolgt bei den einzelnen Eichproben in gleicher Weise wie beim Aceton. Zur Bestimmung in Analysenproben pipettiert man 25 ml in das Titriergefäß, gibt, wie beim Aceton, genau 3,00 ml acetonige Lithiumchloridlösung hinzu und verfährt weiter wie oben angegeben.

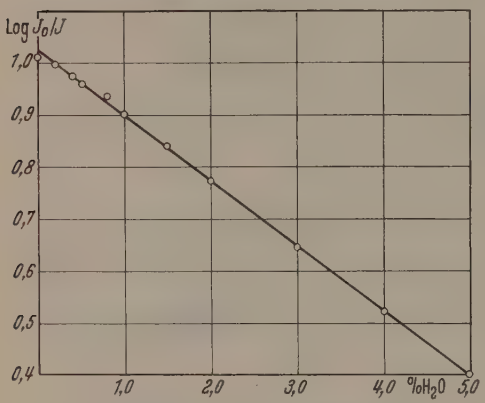

Abb. 2. Eichgerade zur photometrischen Titration von Wasser in Aceton (Filter 366 mμ)

Analysenwerte. Gegeben: 2,0% Wasser in Aceton; gefunden: 2,02% (Mittelwert aus 10 Einzelbestimmungen); relative Standardabweichung (Varianz): 1,6%. Die mit der gleichen Probe durchgeführte Wasserbestimmung aus DK-Messungen ergab eine relative Standardabweichung von 1,2% (N = 10). Bestimmung der Löslichkeit von Wasser in Isobutylmethylketon (25° C): gef.: 1,87—1,93%; Literaturwert: 1,9%.

Die gleichen relativen Standardabweichungen wurden für die Wasserbestimmungen in Estern und Äthern festgestellt.

Zur Aufstellung der Eichgeraden für die gewöhnliche photometrische Messung von Wasser in Aceton geht man folgendermaßen vor: In 25 ml-Kolben gibt man 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 und 1 ml Wasser und fügt 20 ml vorbehandeltes Aceton hinzu. Dann werden die einzelnen Proben mit genau 3,00 ml 0,01 m acetoniger Lithiumchloridlösung und 1,00 ml 0,01 m Kupferperchloratlösung versetzt, mit Aceton zur Marke aufgefüllt und kräftig geschüttelt. Die Extinktion wird sofort in 1 cm- oder 2 cm-Küvetten gegen reines Aceton gemessen (Filter 366 mμ) (siehe Abb. 3).

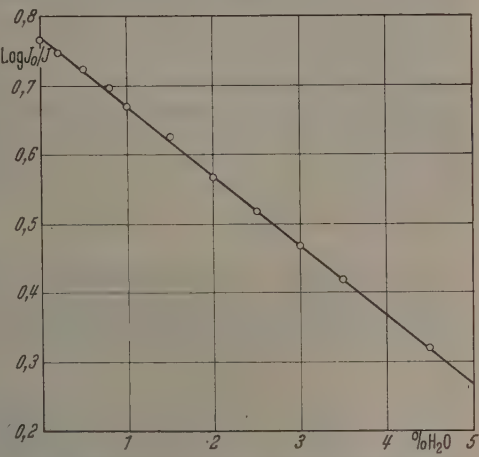

Abb. 3. Eichgerade zur photometrischen Bestimmung von Wasser in Aceton. Vorgelegt: 3 ml 0,01 m LiCl + 1 ml 0,01 m $Cu(ClO_4)_2$ in 25 ml Lösung. d = 1,001 cm; Filter 366 mμ

Die Analyse wird in gleicher Weise mit 20 ml Ausgangslösung durchgeführt. Bei Estern, Äthern und höheren Ketonen geht man für die Eichreihe wieder von mit Wasser gesättigten Lösungen aus und verdünnt mit wasserfreien Anteilen. Die relative Standardabweichung dieser photometrischen Bestimmung ist etwas höher als die der photometrischen Titration*.

Diskussion der Ergebnisse

Die Standardabweichung der hier beschriebenen photometrischen Titration und der gewöhnlichen photometrischen Messung entspricht der Genauigkeit anderer Verfahren zur Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln. Unter den chemischen Verfahren besitzt die Titration mit Karl-Fischer-Lösung eine fast universelle Anwendbarkeit. Allerdings gelingt die Titration von Wasser in Ketonen wegen der Ketalbildung mit dem Methanol der Titrierlösung nur nach Umwandlung in Cyanhydrine mit wasserfreier Blausäure. Für

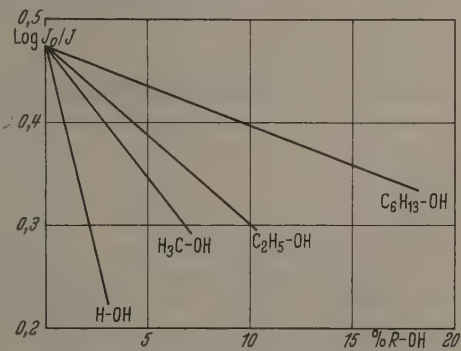

Abb. 4. Einfluß normaler Alkohole auf die Extinktion von $Li(CuCl_3)$ in Aceton. Filter 366 mμ. Vorgelegt: 10 μ Mol in 25 ml Gesamtlösung

* Über die Vorteile der photometrischen Titration gegenüber gewöhnlichen photometrischen Messungen siehe H. Hartkamp, diese Z., im Druck.

Ketone ist unser Verfahren viel weniger umständlich und ist in wenigen Minuten durchzuführen. Die Nachweisgrenze liegt bei der photometrischen Titration bei etwa 0,1% Wasser; sie erreicht nicht die Empfindlichkeit der kürzlich von K. Jordan u. W. R. Fischer[1] beschriebenen Bestimmung kleiner Wassergehalte in Aceton. Kleine Gehalte von Aldehyden stören die Wasserbestimmung in Ketonen, Estern und Äthern nicht. Niedrige Alkohole bedingen einen Fehler (Abb. 4). Bei gleichem Gehalt an Methylalkohol und Wasser beträgt der Mehrwert etwa 30%, bei gleichen Anteilen Äthylalkohol und Wasser 20%. Mit wachsender Kettenlänge nimmt der Einfluß der Alkohole ab.

Zusammmenfassung

Die Extinktion des Lithiumtrichlorocuprats in Ketonen, Estern und Äthern ist vom Wassergehalt der Lösungsmittel abhängig. Diese Beobachtung läßt sich für eine einfache und schnelle photometrische Titration oder photometrische Bestimmung des Wassers in diesen Lösungsmitteln ausnutzen. Die verwendeten Reagenslösungen — Lithiumchlorid und Kupferperchlorat in Aceton — sind unbegrenzt haltbar. Die relative Standardabweichung (Varianz) beträgt 1,6%, die untere Nachweisgrenze 0,1%. Niedrige Alkohole stören und ergeben zu hohe Werte. Die Bestimmung ist in wenigen Minuten durchzuführen.

Literatur

[1] Jordan, K., u. W. R. Fischer: Diese Z. **168**, 182 (1959). — [2] Specker, H., H. Hartkamp u. E. Jackwerth: Diese Z. **163**, 111 (1958).

Prof. Dr. H. Specker, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstraße 186

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Automatische Apparaturen zur Elementaranalyse beschreibt zusammenfassend F. Vojtěch[1]. Es handelt sich um ein Gerät zur Bestimmung von Stickstoff[2], einen automatischen Ofen zur C-H-Bestimmung in organischen Stoffen[3] und eine automatische Universalapparatur zur Ermittlung von C, H, N, S und Halogenen[4]. Die Beschreibungen beschränken sich auf Angaben des Prinzips der Arbeitsweise und der technischen Daten und sind mit Abbildungen versehen.

[1] Chem. Průmysl 8, 633–636 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Synek, L., u. M. Večeřa: Chem. Listy **49**, 1891 (1955). — [3] Sekerka, B., M. Večeřa u. F. Vojtěch: Zpráva VÚOS, Nr. VU-424. — [4] Vojtěch, F.: Zpráva VÚOS Nr. VU-496. H. Freytag

Die schnelle Veraschung organischer Substanzen in der Flamme eines kleinen Knallgasgebläses und die anschließende *Mikrobestimmung von Fluor, Chlor, Brom und Sulfat* beschreibt R. Levy[1]. Die gebildete Flußsäure wird mit SiO_2 bei Gegenwart von KCl in wäßrig-alkoholischer Lösung zu K_2SiF_6 umgesetzt. Durch titrimetrische Bestimmung der dabei verschwundenen H^+-Ionen wird indirekt der Gehalt an Fluorionen erhalten. Chlorid und Bromid werden argentometrisch mit potentiometrischer Endpunktsanzeige ermittelt. Sulfat wird mit Bariumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung gegen Alizarinsulfonat titriert, wobei von vornherein eine Suspension von $BaSO_4$ zugesetzt wird. — Das Verfahren dürfte sich auch für die Bestimmung von Jod eignen.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **52**, 75 (1959). G. Denk

Zur gleichzeitigen Mikrobestimmung von C, H und Halogen in organischen Verbindungen verwenden M. O. Koršun, N. E. Gel'man und N. S. Ševeleva[1] ein Verbrennungsrohr, in dem sich eine Quarzhülse mit Silber (als Folie, Draht, Netz oder feinverteilt auf Bimssteinträger) befindet (Abb. 1). Die Absorption der

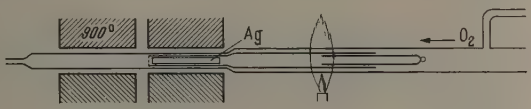

Abb. 1. Verbrennungsrohr nach Koršun, Gel'man u. Ševeleva

Halogene am metallischen Silber erfolgt bei 575° C, bei Verwendung von Bimsstein als Träger schon bei 425° C. — *Arbeitsweise.* Vor Beginn der Analyse wird eine Blindprobe gemacht. Man erhitzt den Teil der Hülse im Verbrennungsrohr, der das Silber enthält, mit einem Elektroofen auf 575° bzw. 425° C, schließt die Absorptionsapparatur an und läßt 500 ml Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 35—40 ml/min durchströmen. Danach nimmt man die Absorptionsapparatur ab, läßt die Hülse im langsamen O_2-Strom innerhalb von 7—8 min abkühlen, nimmt sie dann aus dem Verbrennungsrohr, zieht durch die oxydierende Bunsenflamme und wägt nach dem Auskühlen. Hierauf setzt man die Apparatur wieder zusammen und läßt sie unter geringem Sauerstoffüberdruck stehen. Die Einwaage der Probe schiebt man in einem Glas etwa bis zur Mitte in die Hülse hinein. Bei der Analyse von leichtflüchtigen Stoffen (KP 40—50° C) und bei halogenhaltigen siliciumorganischen Verbindungen werden längere Gläser empfohlen. Bei halogenierten Kohlenwasserstoffen muß die Verbrennung bei 900° C erfolgen. — Das Verfahren kann auch zur Bestimmung von C, H und S nebeneinander dienen, doch muß die Hülse mit Silber auf Bimsstein in diesem Falle auf 750° C erhitzt werden. Anorganische Rückstände können anschließend einfach durch Wägung bestimmt werden.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 695—701 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Elementarorganische Verbindungen Akad. Wiss., SSSR, Moskau.

H. Nieswand

Bei der Bestimmung von Stickstoff in fluorhaltigen Verbindungen nach der Kjeldahl-Methode tritt, wie T. R. F. W. Fennell und J. R. Webb[1] feststellen, keine Störung ein. Selbst Nitroverbindungen können einwandfrei analysiert werden, nachdem man sie vorher durch Phosphor und Jodwasserstoffsäure reduziert

hat. Es wird lediglich der Aufschlußkolben angeätzt, doch ist dies ein Vorteil, da dadurch das Stoßen beim Aufschluß vermindert wird.

[1] Analyst **83**, 694—695 (1958). Royal Aircraft Establ., Farnborough. Hants. (England). G. KAINZ

Zur Mikroschnellbestimmung von organisch gebundenem Halogen, Arsen, Phosphor und Bor verwendet M. CORNER[1] die von W. SCHÖNIGER[2] für Halogen und Schwefel entwickelte Verbrennungsmethode. *Halogen* wird nach Absorption in Wasser elektrometrisch titriert, *Arsen* nach Absorption in Natronlauge aus der gleichen Apparatur (Abbildung im Original) als Trichlorid verflüchtigt und jodometrisch bestimmt. Die *Phosphor*bestimmung erfolgt alkalimetrisch nach Fällung als Chinolinphosphormolybdat und *Bor* wird nach vorangehender Entfernung von Kohlendioxyd durch ein Inertgas als Mannitkomplex titriert. Bei der Verbrennung von arsen- und phosphorhaltigen Verbindungen wird eine Silicatspirale verwendet, bei den anderen Elementen finden Platinwendeln Anwendung. — Nach den Beleganalysen gibt die Methode brauchbare Werte.

[1] Analyst **84**, 41—46 (1959). Nat. Chem. Lab., Teddington, Middlesex (England). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123; **1956**, 867; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956). H. GARSCHAGEN

Zur Mikrobestimmung von Chlor in organischen Stoffen empfehlen M. VEČEŘA und J. BULUŠEK[1] mit kleinen Abänderungen ihr bereits für die Brombestimmung verwendetes Verfahren[2]. Die zur Verbrennung dienende Quarzröhre enthält jetzt nur eine Quarzfritte, die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs beträgt 15 ml/min. Die Absorptionsvorlage enthält 2 ml 5%ige H_2O_2-Lösung. Die Titration erfolgt ebenso wie bei der Brombestimmung argentometrisch. Dazu wird der Inhalt des Absorptionsgefäßes nach der Verbrennung mit 18 ml Äthanol in einen Titrationskolben gespült. Nach der Zugabe von 5 Tr. 0,02%iger wäßriger Lösung von Brillantgelb wird zuerst mit 0,1 n Kalilauge mäßig alkalisch gemacht, darauf mit 0,1 n Essigsäure neutralisiert und nach Zusatz eines Tropfens 0,1 n Essigsäure im Überschuß mit 0,01 n $AgNO_3$-Lösung auf den scharfen Farbübergang des Indicators von Grüngelb nach Orange titriert. — Aus der eingehenden statistischen Bewertung[3] des Analysenvorgangs geht hervor, daß die Wägung und die Titration die Hauptfehlerquellen des Verfahrens sind, während die eigentliche Verbrennung und die Ausspülung der Verbrennungsprodukte durch den Sauerstoffstrom aus der Röhre quantitativ verlaufen. Um die Fehler bei der Titration zu eliminieren, die sich besonders im Falle kleinerer Einwaagen äußern und einen etwa 3mal höheren Wert besitzen als die Wägefehler, müssen zwecks Erreichung der gleichen relativen Genauigkeit bei 40%igem Chlorgehalt der untersuchten Substanzen etwa 3 mg, bei 20%igem Chlorgehalt etwa 4—5 mg und bei $< 10\%$igem Chlorgehalt etwa > 6.5 mg der Probe eingewogen werden. Die Methode ist im ganzen einfach und mit einer absoluten Genauigkeit von $\pm 0.3\%$ rasch durchführbar. Ein Wassergehalt von mehr als 15% im Titrationsmedium stört, Sulfationen müssen abwesend sein. Bei der Analyse von Substanzen, die außer Chlor auch Schwefel enthalten, ist deshalb die argentometrische Titration nicht anwendbar. In diesen Fällen wird die früher[2] empfohlene acidimetrische Titration nach VIEBÖCK angewendet. Etwa auftretende konstante Fehler werden durch Blindwertbestimmung eliminiert.

[1] Chem. Listy **52**, 1526—1536 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] VEČEŘA, M., u. J. BULUŠEK: Chem. Listy **51**, 1475 (1957); Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 316 (1958); vgl. diese Z. **161**, 284 (1958). — [3] VEČEŘA, M., u. D. ŠNOBL: Chem. Listy **51**, 1482 (1957); Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 636 (1958); vgl. diese Z. **161**, 278 (1958). M. HŘIVNÁČ

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Eine Feldmethode zur Bestimmung kleiner Mengen Bleirauch in der Atmosphäre von Industriegebieten* beschreiben B. E. Dixon und P. Metson[1]. Die Bleirauchpartikelchen ($< 1\,\mu\,\varnothing$) werden auf *mit Tetrahydroxy-p-benzochinon imprägniertem Filterpapier* gesammelt und durch Besprühen mit Eisessig-Aceton gelöst. Dabei entsteht eine Purpurfärbung, die mit Standards verglichen wird. — *Arbeitsweise.* Die Papierstreifen (6,5×2,5 cm, Munktell-Papier Nr. 00), die in eine 0,2%ige methanolische oder äthanolische Tetrahydroxy-p-benzochinonlösung getaucht und anschließend getrocknet worden sind, spannt man in einen Halter mit einer kreisförmigen Öffnung von 1 cm ⌀ ein. Dann werden mittels einer elektrischen oder einer Handpumpe 15 l der zu prüfenden Luft (3—5 l/min) hindurchgesaugt; anschließend wird 5 sec mit Eisessig/Aceton (1 + 3) besprüht. Innerhalb weniger Sekunden entsteht die Purpurfärbung, die nach 1 min mit geeigneten Standards verglichen wird. Etwa vorhandene isolierte, nadelstichartige und sehr intensiv gefärbte Punkte, die von größeren Bleistaubteilchen herrühren, bleiben beim Farbvergleich außer Betracht. Zum sicheren Nachweis solcher Staubteilchen besprüht man mitunter vorteilhaft ein zweites oder auch drittes Mal. Allerdings darf der Papierstreifen dabei nicht merklich feucht werden. Die Eichstandards werden auf dieselbe Weise mittels einer künstlichen Bleirauchatmosphäre erhalten und die jeweils entsprechende Bleimenge mit Dithizon bestimmt. Mit der angegebenen Methode werden bis zu 0,05 mg Blei je Kubikmeter Luft erfaßt. Etwa ab 1 mg Pb/m³ wird die Bestimmung ungenau. Ein Vergleich von Ergebnissen nach diesem Verfahren mit photometrisch (Dithizon) und spektrographisch erhaltenen Werten zeigt eine bemerkenswerte Übereinstimmung. Von Metallen stören *Cadmium*, *Zink* und *Antimon*. Sie lassen sich durch kurzes Tauchen (30 sec) des entwickelten Streifens in 10%ige Essigsäure oder 5%ige Natriumhydrogentartratlösung entfernen, ohne die Bleifärbung wesentlich zu beeinflussen. Der Fortschritt der beschriebenen Methode besteht darin, daß sie unabhängig von etwa vorhandenen Bleistaubpartikeln den wahren Gehalt an Bleirauch zu bestimmen erlaubt, dessen Kenntnis wegen seiner besonders toxischen Eigenschaften wichtig ist.

[1] Analyst **84**, 46—50 (1959). Clement's Inn Passage, Strand, London (England).

E. Bankmann

Die von R. May[1] beschriebene *Mikrobestimmung von 5wertigem, 3wertigem und organischem Phosphor in der Atmosphäre und in wäßrigen Lösungen* beruht auf der selektiven Oxydation des organischen Phosphors, der sich im Gegensatz zum 3wertigen P in salzsaurer Lösung nicht oxydieren läßt, wohl aber durch heiße alkalische Ammoniumpersulfatlösungen. Man bestimmt den Phosphatgehalt mit Hilfe der Molybdänblaumethode oder der Phosphorvanadinmolybdatmethode, einmal ohne Oxydation, einmal nach Oxydation des 3wertigen P mit $(NH_4)_2S_2O_8$ in salzsaurer Lösung und ein drittesmal nach Oxydation des organischen P mit $(NH_4)_2S_2O_8$ in alkalischer Lösung. — *Arbeitsvorschrift.* Luftproben leitet man $^1/_2$—8 Std durch 100 ml 2%ige Natronlauge (bei über 4 Std wird die Absorptionslösung auf 200 ml verdünnt) und füllt die Lösung nach beendeter Absorption auf 250 ml auf. — *Molybdänblaumethode.* Man verwendet 3 aliquote Anteile mit je 1—50 μg P. 1 und 2 werden mit Salzsäure (1:1) gegen Phenolphthalein neutralisiert. 2 wird mit 0,1 ml Salzsäure im Überschuß versetzt. 3 neutralisiert man gegen Lackmus und versetzt mit 0,6 ml 10%iger Natronlauge. Man versetzt nun

2 und 3 mit 1 ml 8%iger $(NH_4)_2S_2O_8$-Lösung, stellt 20 min in siedendes Wasser, kühlt auf Zimmertemperatur und neutralisiert gegen Phenolphthalein mit Salzsäure (1:1) oder 10%iger Natronlauge. Man versetzt alle 3 Anteile mit 2 ml 2,5%iger NH_4-Molybdatlösung in 5 n Salzsäure und 1 ml Sulfonsäurereagenslösung (0,1 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure + 0,2 g wasserfreies Na_2SO_3 + 5,95 g $NaHSO_3$/100 ml, filtriert), füllt auf 10 ml auf, läßt 30 min stehen, mißt die Durchlässigkeit der Färbung bei 650 mμ und bestimmt den P-Gehalt mit Hilfe einer Eichkurve. — *Phosphorvanadinmolybdatmethode.* Man verwendet 3 aliquote Anteile mit je 0,1—3,0 mg P, neutralisiert 1 und 2 mit Salzsäure (1:1) und versetzt 2 mit 1 ml im Überschuß. 3 wird gegen Lackmus neutralisiert und mit 10 ml 10%iger Natronlauge alkalisch gemacht. Dann versetzt man 2 und 3 mit 10 ml 8%iger $(NH_4)_2S_2O_8$-Lösung und Glasperlen, kocht vorsichtig 10 min, kühlt und neutralisiert gegen Phenolphthalein mit 10%iger Natronlauge oder Salpetersäure (1:2). Dann versetzt man alle 3 Anteile mit 10 ml Salpetersäure (1:2), 10 ml 0,25%iger NH_4VO_3-Lösung und 10 ml 5%iger $(NH_4)_2MoO_4$-Lösung, füllt auf 100 ml auf und mißt die Durchlässigkeit nach 30 min Stehen bei 460 mμ. Den P-Gehalt ermittelt man wieder mit Hilfe einer Eichkurve.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 308—310 (1959). Occupational Health Branche, Tennessee Valley Authority, Wilson Dam, Ala. (USA). HILDEGARD PLUSKAL

Die Trennung mehrkerniger Kohlenwasserstoffe, die als Luftverunreinigungen isoliert wurden, gelingt nach J. F. THOMAS, E. N. SANBORN, M. MUKAI und B. D. TEBBENS[1] durch fraktionierte Sublimation. Die Apparatur besteht aus einem 90 cm langen Sublimationsrohr, das auf 60 cm mit einem Heizmantel umgeben ist. Dieser erzeugt ein Temperaturgefälle mit einem linearen Gradienten. Bei festgelegtem Druck und Temperatur zeigt jede Substanz eine charakteristische Sublimationsstrecke. Bei 1 mm Hg-Druck und 245° C Verdampfungstemperatur wurde ein Gemisch von *Anthracen, Pyren, 3,4-Benzpyren* und *1,2,5,6-Dibenzanthracen* getrennt. Die Vollständigkeit der Trennung wurde durch papierchromatographische Untersuchung der einzelnen Fraktionen bewiesen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1954—1958 (1958). Univ. Berkeley, Calif. (USA).
H. ZIMMER

Eine photometrische Bestimmungsmethode von Phosphin in Acetylen wurde von F. KAWAMURA und H. NAMIKI[1] ausgearbeitet. Das Phosphin wird durch Brom zu Phosphorsäure oxydiert, die nach Umsetzung mit Molybdat und Reduktion mit $SnCl_2$ als Molybdänblau photometrisch bestimmt wird. — *Arbeitsweise.* 25—50 ml der gasförmigen Probe werden im Verlaufe 1 min in ein Absorptionsgefäß aus mehreren Kugeln übergeführt, worin 20 ml 0,3%iges Bromwasser enthalten sind. Dann wird der Überschuß an Brom durch tropfenweise Zugabe von 10%iger Natriumsulfitlösung entfernt und die Probelösung in einen 50 ml-Meßkolben gespült. Man setzt 5 ml eines Gemisches aus 6,5 n Schwefelsäure und 1,5%iger Ammoniummolybdatlösung sowie 0,25 ml 2%ige Zinn(II)-chloridlösung zu, füllt zur Marke auf und läßt 10 min bei 25° C stehen. Dann bestimmt man die Extinktion der blaugefärbten Lösung. Zur Herstellung einer Eichkurve verwendet man eine Standard-Phosphatlösung, die man mit gleichen Mengen Brom und Sulfit versetzt, sodann in Molybdänblau überführt und photometriert.

[1] Jap. Analyst **7**, 691—695 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nat. Univ. Yokohama (Japan). G. KAINZ

Wasser, Abwasser. *Die Bestimmung des D_2O-Gehaltes von Wasserproben* nach der Schwimmermethode[1], die für D_2O-Gehalte von 0,1—99,9% auf 0,01—0,002% genau nach vereinfachten Methoden[2] ausgeführt werden kann, haben P. BAERTSCHI und M. THÜRKAUF[3] noch weiter vereinfacht und zu einer Schnellbestimmungs-

methode ausgearbeitet. Voraussetzung zur Ausführung der Bestimmung ist jedoch, daß der Salzgehalt des Wassers unter 0,0015% liegt, weil ein derartiger Salzgehalt eine Dichtezunahme hervorruft, die einen D_2O-Gehalt von 0,01% vortäuscht. Man reinigt deshalb die Proben von je mindestens 2 ml durch einige Minuten langes Erhitzen mit einigen Milligrammen Kaliumpermanganat und Bariumoxyd und durch anschließende Destillation in einer im Original beschriebenen Apparatur unter Luftausschluß. Die Probe befindet sich dabei in einem 25 cm langen Gefäß von 1,3 cm ⌀, welches einen Schliff trägt. Dieses Gefäß wird über eine evakuierbare Brücke mit 2 Schliffen mit einem gleichen Gefäß verbunden. Die Destillation im Vakuum geschieht durch Erhitzen des Gefäßes mit der Probe und Abkühlen des Auffanggefäßes. Nach Abschluß der Destillation bringt man einen aus Quarz gefertigten Schwimmer von 10—15 mm Länge mit einer birnenförmigen Ausbuchtung von 7—10 mm ⌀ in das Auffanggefäß, so daß die birnenförmige Erweiterung des Schwimmers nach oben zeigt. Nun wird durch Eintauchen des Gefäßes mit Schwimmer und dest. Probe in Bäder bekannter Temperaturen festgestellt, bei welcher Badtemperatur der Schwimmer gerade in der Schwebe gehalten wird. Im Original sind Tabellen über den Zusammenhang zwischen Temperatur, Dichte und D_2O/H_2O-Verhältnis in den Proben angegeben. Man eicht die Meßmethode mit Proben bekannten D_2O-Gehaltes.

[1] Lewis, G. N., u. R. T. MacDonald: J. physic. Chem. **1**, 341 (1933); vgl. diese Z. **105**, 427 (1936); Emeléus, H. J., F. W. James, A. King, T. G. Pearson, R. H. Purcell u. H. V. A. Briscoe: J. chem. Soc. (London) **1934**, 1207; vgl. diese Z. **105**, 428 (1936). — [2] Sapirstein, L. A.: J. Lab. clin. Med. **35**, 793 (1950); vgl. diese Z. **132**, 435 (1951); Cerrai, E., G. Marchetti u. M. Silvestri: Nuovo Cimento **9**, 530 (1952); Brigoli, B., E. Cerrai u. M. Silvestri: Energia Nucleare **4**, 43 (1957). — [3] Helv. chim. Acta **42**, 282—293 (1959).
Physikal-Chem. Inst., Univ. Basel (Schweiz). Klaus Brodersen

Zur Bestimmung von Mikromengen an Kupfer, Blei und Zink in Naturwässern und Bodenextrakten beschreiben A. D. Miller und R. I. Libina[1] zwei ohne Cyanidzusatz ausführbare Verfahren. *1. Trennung in Form der Dithizonate.* Hierbei kann man entweder das Dithizonat (DT) des Kupfers aus salzsaurer (0,1—0,5 n) Lösung allein extrahieren oder man extrahiert die Summe der 3 Dithizonate aus schwach ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von NH_4-Citrat. Das erste Verfahren wird bei der Wasseranalyse bevorzugt, das zweite ist bei der Analyse salzsaurer Auszüge zu empfehlen. — *Ausführung. Analyse salzsaurer Auszüge.* Man bestimmt in einem aliquoten Teil der Probe die Summe der 3 Metalle durch Titration mit Dithizon in ammoniakalischer Lösung (p_H 8—8,5) in Gegenwart von Ascorbinsäure, entnimmt sodann einen weiteren aliquoten Teil der Prüflösung (10—25 μg der Summe Cu + Pb + Zn), neutralisiert mit NH_3, verdünnt mit einem etwa gleichen Volumen an 0,10—0,20 n Salzsäure und setzt 2 ml 25%ige Ascorbinsäurelösung hinzu (bei großen Fe-Mengen ist Citrat weniger zu empfehlen). Dann titriert man das Kupfer mit Dithizonlösung (deren Titer gegen Zn in alkalischem oder gegen Cu in saurem Medium zu stellen ist). Nach Bestimmung des Kupfers neutralisiert man mit Ammoniak bis p_H 8—8,5 und trennt Pb und Zn mit Thiosulfat (siehe unten). — *Wasseranalyse.* Man versetzt 0,5 l des zu untersuchenden Wassers mit 2 ml 25%iger Ascorbinsäurelösung bzw. 5 ml gesätt. (mit Dithizon gereinigter) NH_4-Citratlösung und Ammoniak bis p_H 8—8,5 und extrahiert mehrmals mit je 5 ml einer Dithizonlösung in CCl_4 (je 3 min schüttelnd, bis die Dithizonlösung keine Farbänderung mehr aufweist). Diese Extrakte schüttelt man 2 min mit je 2 Portionen zu 5 ml 0,1—0,15 n Salzsäure, wäscht die CCl_4-Schicht mit 10 ml „metallfreiem" Wasser und vereinigt dieses Waschwasser mit dem Reextrakt, der Zn und Pb enthält, während das Cu in der CCl_4-Schicht bleibt. Die

organische Cu-Lösung dampft man ein, glüht leicht und bestimmt das Cu photometrisch als Dithizonat. Den Reextrakt neutralisiert man mit Ammoniak (gegen Phenolrot) und titriert mit Dithizon bis zum geringen Überschuß, wäscht den Extrakt mit Ammoniak (1:300) von Dithizonüberschuß frei, danach 2mal mit „metallfreiem" Wasser und schüttelt 1 min mit 5 ml 10%iger $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$-Lösung, die vorher mit Dithizon gereinigt worden ist (die Lösung soll den p_H-Wert 5,5—6,0 aufweisen; das wird durch Zusatz von 1—3 Tr. 0,01 n Salzsäure erreicht). Man macht die Lösung mit NH_3 alkalisch (Phenolrot) und bestimmt das Pb durch Extraktionstitration mit titrierter Dithizonlösung. Zink kann durch Titration mit titrierter Dithizonlösung unmittelbar in der CCl_4-Lösung bestimmt werden, oder man reextrahiert das Zink aus der CCl_4-Schicht mit 0,01—0,02 n Salzsäure, neutralisiert mit NH_3 (Phenolrot) und bestimmt durch Extraktionstitration mit titrierter Dithizonlösung. — *2. Trennung der Carbaminate durch Reextraktion mit Salzsäure.* Man setzt zur Wasserprobe 10 ml 5 n $CaCl_2$-Lösung (gereinigt mit Dithizon), 2 ml 5%iger Na-Diäthyldithiocarbaminatlösung, 10 ml/l gesätt. NH_4-Citratlösung, bringt auf p_H 8,5—9 (Phenolrot bzw. Thymolblau) und setzt 15 ml CCl_4 zu (je 0,5 l Prüflösung; die Diäthyldithiocarbaminatlösung ist *nach* der Neutralisation und nach der Überführung des Fe in eine Komplexverbindung zuzugeben). Man schüttelt 5 min kräftig, trennt die CCl_4-Schicht ab und colorimetriert darin das Kupfer direkt oder nach Reextraktion von Zn und Pb. Die Reextraktion erfolgt durch 4 maliges Ausschütteln mit je 5 ml 0,1 n Salzsäure (je 1 min); das Zink wird im Reextrakt durch Extraktionstitration mit Dithizon bestimmt. Die CCl_4-Schicht (Carbaminate von Cu und Pb) wäscht man mit metallfreiem Wasser, reextrahiert das Blei durch Schütteln (je 1 min) mit 2mal 5 ml 3 n Salzsäure, neutralisiert den Reextrakt mit NH_3 (Phenolrot) und bestimmt das Pb wie oben.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 664—667 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions wiss. Forsch.-Inst. für Schürf-Methodik u. -Technik; Technolog. Lensovet-Inst., Leningrad. A. v. Wilpert

Die Bestimmung sehr geringer Mengen gelösten Sauerstoffs (0,01 ppm) in Kesselspeisewässern mit o-Tolidin erreicht P. Holland[1] auf eine schnelle und einfache Weise: Die Wasserprobe fließt durch ein Glasrohr von etwa 5 mm ⌀ mit 1—2 l/min in eine 500 ml-Steilbrustflasche, die in einem etwas höheren Überlaufgefäß steht. Nach dem Überlaufen zieht man das Einleitungsrohr vorsichtig aus der Probenflasche heraus und verschließt sie unter Wasser mit einem „Suba-Seal"-Stopfen. Etwa vorhandene Luftbläschen müssen zuvor sehr sorgfältig entfernt sein. Mit einer Injektionsspritze aus alkali- und säurebeständigem Glas von 1 ml Inhalt (0,1 ml-Teilung) gibt man unter Durchstechen des Stopfens zur Wasserprobe 0,05 ml 40%ige Natronlauge, spült die Spritze gut aus und setzt auf dieselbe Weise noch 0,05 ml 40%ige Mangan(II)-sulfatlösung und 0,1 ml mit o-Tolidin gesätt. 80%ige Schwefelsäure zu. In einem Absorptiometer vergleicht man die entstandene Gelbfärbung mit einem Blindansatz. Die Eichung des Verfahrens erfolgt mit o-Tolidin und bekannten Chlor- oder Permanganatlösungen oder besser durch Injektion gemessener Mengen mit Sauerstoff gesätt. Lösung in entlüftetes Wasser unter den beschriebenen Bedingungen. Störende Ionen lassen sich durch Passieren über eine Mischbettaustauscherkolonne entfernen. Die erhaltenen Ergebnisse sind gut und bis zur Erfassungsgrenze des Sauerstoffs mit o-Tolidin herab (0,003 ppm) reproduzierbar. Eine Überprüfung der Bestimmung durch amperometrische Titration des durch den Sauerstoff freigesetzten Jods[2] führt zu denselben Werten und beweist die gute Verwendbarkeit dieser sehr einfachen Methode.

[1] Chem. and Ind. **1959**, 218—219. Poole Power Station, Dorset (England). — [2] Schwarz u. Gurney: Proc. Amer. Soc. Testing Mater. **34**, 796 (1934).

E. Bankmann

Ein Schnellverfahren zur photometrischen Bestimmung von Fluorid in Wasser gründen E. Bellack und P. J. Schouboe[1] auf die Ausbleichung des Zirkoniumfarblacks mit Na-2-(p-Sulfophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonat (SPADNS) durch Fluoridionen. Aus der Absorptionsabnahme bei 570 mμ wird der Fluoridgehalt berechnet. Das Verfahren gestattet die Bestimmung von 0,00—1,40 mg Fluorid/l mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,02 mg. — *Ausführung.* 50 ml Wasser, mit maximal 0,070 mg F^-, oder ein aliquoter Teil wird bei Anwesenheit von freiem Chlor mit je 2 Tr. 0,1 n Natriumarsenitlösung auf je 1 mg Cl_2/l versetzt. Die Temperatur wird auf $\pm$ 2° C gegen die Temperatur, bei der die Eichkurve festgelegt wurde, justiert, und je 5 ml der Reagenslösung A und B (siehe unten) werden zugesetzt. Nachdem das Photometer mit der Bezugslösung auf Null gestellt wurde, wird die Absorption bei 570 mμ gemessen. Wenn die Menge der störenden Fremdionen die im Original gegebenen Toleranzgrenzen überschreitet, empfiehlt sich eine Isolierung des Fluorids durch Destillation, z. B. nach Willard und Winter. — *Reagenslösung A.* 0,958 g SPADNS werden in Wasser gelöst und auf 500 ml verdünnt. — *Reagenslösung B.* 0,133 g Zirkoniumoxychlorid-8-hydrat werden in 25 ml Wasser gelöst, mit 350 ml konz. Salzsäure versetzt und auf 500 ml aufgefüllt. — Zur Herstellung der *Bezugslösung* werden 10 ml der Lösung A mit 100 ml Wasser sowie einem Gemisch von 7 ml konz. Salzsäure und 3 ml Wasser versetzt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2032—2034 (1958). U. S. Publ. Health Service, Washington D.C. H. Zimmer

Zur automatischen Bestimmung von Gasen in Metallen wird von S. Yanagisawa, M. Seki, Y. Watanabe und S. Nakamura[1] das bekannte Vakuumschmelzverfahren in Verbindung mit einer automatischen Registrierung des Gasdruckes bei konstantem Volumen herangezogen. Das Gesamtgas wird nach Aufschmelzen der Proben durch Hochfrequenz im Graphittiegel mit einer Diffusionspumpe in einem konstanten Volumen (354 ml) gesammelt und gemessen. Dann wird das nach einem bestimmten Schema automatisch gesteuerte Quecksilberventil geöffnet und das Gas durch eine Kühlfalle mit flüssiger Luft gepumpt, um CO_2 zu entfernen; anschließend wird der Gasdruck mit dem rotierenden McLeod automatisch registriert. Das Gas wird über die Oxydationszone ($CuO—CeO_2$) weitergeleitet, um *CO* und H_2 zu oxydieren, und anschließend wird das Wasser durch P_2O_5 entfernt und wiederum der Gasdruck im konstanten Volumen gemessen. Das Restgas, bestehend aus CO_2 vom CO und N_2 wird wie vorher gemessen, wiederum durch die Kühlfalle mit flüssiger Luft geleitet und das CO_2 entfernt, worauf abermals der Gasdruck gemessen und dem N_2 zugeschrieben wird. Die Einstellung der Gaswege geschieht mit einem durch ein Solenoid gesteuertes Quecksilberventil und die Gasdrucke werden mit einem rotierenden McLeod, in dessen Capillare ein Widerstandsdraht aus Platin eingeschmolzen ist, gemessen. Die Gesamtanalysenzeit für O_2 und N_2 in einer *CrNi-Probe* beträgt 30 min.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 1—8. Keio Univ., Tokyo (Japan).
H. Malissa

Die Trennung des Lithiums vom Magnesium in Lithium-Magnesium-Legierungen führt D. H. Wilkins[1] nach Auflösen in Salzsäure in einem stark sauren Kationenaustauscher durch Eluieren mit 0,5 n Salzsäure aus. Das Lithiumchlorid im Eluat wird mit Silbernitratlösung titriert. — *Ausführung.* Man löst 0,5 g Probe in verdünnter Salzsäure und dampft zur Trockne ein. Der Rückstand wird in Wasser unter Zusatz von Salzsäure zur klaren Lösung gebracht. Man füllt auf 100 ml auf, bringt 10 ml der Lösung auf eine Austauscherkolonne (50 $\times$ 1 cm) mit einem stark sauren Austauscher (H^+-Form, 100—150 mesh) und wäscht sie mit Wasser ein.

Dann eluiert man das Lithium mit 150 ml 0,5 n Salzsäure, bringt das Eluat zur Trockne und stellt für 1 Std in einen Ofen von 110° C. Nach dem Abkühlen löst man den Rückstand in Wasser und titriert das dem Lithium entsprechende Chlorid mit Silbernitratlösung.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 116—118 (1959). General Electric Co., New York (USA). H. Malissa

Zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes von Natrium und Natrium-Kalium-Legierungen verwendet B. D. Holt[1] die Isotopenverdünnungsanalyse nach der Methode der Wasserstoffbestimmung in Zink und Eisen[2]. Zwischen Wasserstoff und Deuterium tritt in Natrium und den Legierungen ein rascher Isotopenaustausch ein, so daß sich in 2 g der Proben 5—250 mg Wasserstoff/kg mit einer Genauigkeit von ± 2 ppm nachweisen lassen. Für eine Analyse, die nach Zusatz bekannter Deuteriummengen massenspektroskopisch ausgeführt wird, benötigt man $^3/_4$ Std an Zeit.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 51—54 (1959). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). — [2] Zaidel, A. N., u. A. A. Petrov: Ž. Techn. Fiz. **25**, 2571 (1955) [Russisch]. Klaus Brodersen

Zur Bestimmung von Cu, Pb, Sn und Sb durch elektrolytische Abscheidung bei kontrolliertem Potential hat B. Alfonsi[1] die früher beschriebene Methode[2,3] durch neue Vorschriften zur *Analyse von Zinnlegierungen, von bleihaltiger Bronze, von Silberlot und von Cu—Cd-Legierung* ergänzt. — *Vorschriften. Cu und Pb enthaltende Zinnlegierungen.* 1—2 g werden mit 20 ml Salzsäure (1 + 1) unter Zugabe von 1—2 ml konz. Salpetersäure gelöst. Nach dem Auflösen wird auf 40 ml verdünnt, etwa auftretende Trübungen werden mit Salzsäure aufgelöst. Man erhitzt zum Sieden und fügt nach Abkühlen auf 40—50° C 5 g in wenig Wasser gelöste Weinsäure, 1 g Harnstoff, 2 g Bernsteinsäure, 2 g Hydrazindihydrochlorid zu und stellt mit Ammoniak auf den p_H-Wert 5 ein. Dann wird wie früher beschrieben[2] analysiert. Cu wird von —0,35 bis —0,40 V, Pb von —0,58 bis —0,60 V abgeschieden. Bei Cu-Gehalten über 150—160 mg ist die Einstellung des Kathodenpotentials auf —0,35 V schwierig. Eine entsprechend genaue Vorschrift für hohe Kupfergehalte (bis 1 g Cu) ist ebenfalls angegeben. — *Bronzen mit bis zu 25% Pb.* 1 g wird mit 15 ml Salzsäure (1 + 1) und 36%iger Wasserstoffperoxydlösung gelöst[2], der Peroxydüberschuß zerkocht. Nach Zugabe von 2 g Hydrazindihydrochlorid wird entweder bei —0,35 V Cu abgeschieden, dann 5 g Weinsäure zugesetzt, mit Ammoniak auf den p_H-Wert 5,2 eingestellt und dann Pb abgeschieden oder es kann der Weinsäurezusatz auch vor der Cu-Abscheidung erfolgen. Die Bleielektrolyse erfolgt unbeschadet der Fällung bei Ammoniakzugabe; es darf nur die Anfangsstromstärke von 0,1 A nicht überschritten werden, bevor sich sämtlicher Niederschlag gelöst hat. — *Silberlot (Ag—Cu—Cd—Zn).* 1 g wird mit 10 ml Salpetersäure (1 + 1) gelöst. Mit 10 ml 60%iger Überchlorsäure wird dann abgeraucht. Man füllt mit Wasser auf 50 ml auf, setzt unmittelbar 1 g Harnstoff zu und verdünnt auf 200—250 ml. Bei nicht mehr als 1,5 V Elektrolysierspannung, anfangs bei nicht mehr als 1,3 V, wird Ag abgeschieden. Dann wird von —0,05 bis —0,1 V das Cu abgeschieden. Vor der Cd-Abscheidung werden 10 g Weinsäure und 2 g Hydrazindihydrochlorid zugesetzt und mit Ammoniak wird auf den p_H-Wert 6,8 bis 7,2 eingestellt. Bei mehr als 0,3 g Cd muß der p_H-Wert während der Elektrolyse nachgestellt werden. Vor allem bei Gegenwart von mehr als 0,4 g Zn darf der p_H-Wert 6,8 möglichst nicht überschritten werden (Fällung). Man elektrolysiert das Cd nach Zusatz von 10 ml frischer 0,2%iger Gelatinelösung bei —0,8 bis —0,9 V, am Ende bei —1,0 V. Die mit 15 ml konz. Ammoniak versetzte Lösung

wird dann bei $-1{,}4$ bis $-1{,}45$ V auf Zn elektrolysiert. — *Cu—Cd-Legierungen* mit 1—1,5% Cd lassen sich nach den gleichen Vorschriften analysieren.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 569—575 (1958). FIAT, Turin (Italien). — [2] ALFONSI, B.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 276 (1959); vgl. diese Z. **168**, 55 (1959). — [3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 389 (1959); vgl. diese Z. **169**, 212 (1959). K. CRUSE

Zur Bestimmung von Fe, Cu, Si, Cr, Ni, Zn, Mn, Ti, V, Pb und Mg im Aluminium verwenden M. C. STEELE und L. J. ENGLAND[1] bei einer Einwaage von lediglich 1 g ausschließlich photometrische Verfahren. Nachdem die Probe in

Tabelle

Element	Abnahme ml	Reagens	gemessen bei nm	gemessen gegen	Störungen
Fe	10	Ammoniumthiocyanat	470	Reagenslösung	1% Cr erhöht Fe um 3%; andere stören nicht.
Cu	10	Natriumdiäthyldithiocarbaminat	440	Reagenslösung	1% Fe entspricht 0,001% Cu; bis 3% Si stören nicht. Bi muß entfernt werden. Andere stören nicht.
Si	10	Ammoniummolybdat	340	Reagenslösung	Keine
Cr	5	Diphenylcarbazid	540	Reagenslösung	Keine
Ni	5	Dimethylglyoxim	430 oder 530	Reagenslösung	Bis 0,6% Fe stören nicht.
Zn	50*	Dithizon	530	Reagenslösung	Keine
Mn	10	Kaliumperjodat	520	Reagenslösung	Keine Angaben
Ti + V	10	Wasserstoffperoxyd	410 für Ti 400 für V	Nicht oxydierte Lösung	Keine
Mg	10	Titangelb	500	Reagenslösung	Fe, Si, Ni, Ti, V und Zn bis 5%, Cu bis 1%, Cr und Pb bis 0,5% stören nicht, 1% Mn erhöht Mg um 3%. NH_4^+ darf nicht anwesend sein. Beer'sches Gesetz wird nicht befolgt.
Pb	10	Dithizon	520	Reagenslösung	Zn bis 2% stört nicht.

* 50 ml muß ein Druckfehler in der Originalarbeit sein; soll wahrscheinlich 5 ml heißen.

20%iger Natronlauge vorgelöst worden ist, erfolgt endgültige Auflösung in einer Mischsäure, bestehend aus 5 Teilen Schwefelsäure (D 1,84), 1 Teil Salpetersäure (D 1,42) und 5 Teilen Wasser. Die Lösung wird in einen 100 ml-Meßkolben überführt, woraus für die einzelnen Elemente die in der Tabelle aufgeführten Mengen

abgenommen werden können. Bei Einhaltung der in der Originalarbeit angegebenen ausführlichen Arbeitsbedingungen sind, wie ebenfalls aus der Tabelle hervorgeht, wenig Störungen zu erwarten.

[1] Metallurgia (Manchester) **59**, 153—156 (1959). Metal Manufact. Ltd., Port Kembla, N.S.W. (Australien). H. Malissa

Die Bestimmung des Rutheniumgehaltes in Uran-Spaltprodukten nehmen R. R. Rickard und E. I. Wyatt[1] ohne Destillation nach einer neuen Methode vor, die auf ± 3 bis 4% genau und in 1 Std auszuführen ist. — *Arbeitsweise.* Man erhitzt in einem 50 ml-Zentrifugenglas einen aliquoten Teil der Probe mit 2 ml konz. Salzsäure und etwas Ruthenium(III)-chloridlösung als Träger zum Sieden, versetzt nach dem Abkühlen unter Rühren mit 16 m Natronlauge, bis Hydrolyse des Rutheniumsalzes eintritt, fügt 1 ml Lauge im Überschuß und 20—30 ml gesätt. wäßrige Kaliumperjodatlösung zu, erhitzt zum Sieden, versetzt mit 1 ml 5%iger Natriumhypochloritlösung, läßt 10 min bei Zimmertemperatur stehen (wobei die Färbung der Lösung von Orange nach Grünbraun umschlägt), fügt nun 1 ml einer 10 mg/ml Zirkonium enthaltenden Lösung (35 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$/l) zu, rührt und zentrifugiert. Die fast alle anderen Spaltprodukte außer Ruthenium enthaltende Fällung wird verworfen und die Fällung durch Zusatz von nochmals 1 ml der Zirkoniumchloridlösung wiederholt. Die nach Zentrifugieren überstehende klare Lösung wird mit 1 ml Äthylalkohol versetzt und in ein heißes Wasserbad eingetaucht. Die durch Hydrolyse dabei entstehenden Rutheniumoxydhydrate werden abzentrifugiert, mit 2 n Natronlauge behandelt, zentrifugiert, und die überstehende Flüssigkeit wieder entfernt. Man löst die Fällung in 2 ml 6 m Salzsäure unter Erwärmen, setzt das gleiche Volumen Wasser zu und reduziert durch Zusatz von Magnesiumspänen zum metallischen Ruthenium. Den Magnesiumüberschuß löst man in konz. Salzsäure, zentrifugiert, entfernt die überstehende Flüssigkeit, wäscht das Ruthenium mit heißem Wasser und löst es mit einigen Tropfen 16 m Natronlauge und 2 ml 5%iger Natriumhypochloritlösung unter Erwärmen. Nach Zusatz von 5—10 ml Wasser wird mit 1 ml Zirkoniumlösung wie oben gefällt und weiter gearbeitet bis zur Herstellung des gereinigten Rutheniummetalles, das auf einem Filterpapier von 2 cm Durchmesser gesammelt und mit heißem Wasser, 95%igem Äthylalkohol und Diäthyläther gewaschen wird. Anschließend kann die Radioaktivität des Rutheniums mit einem Zählrohr ermittelt werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 50—51 (1959). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). Klaus Brodersen

Über die quantitative thermische Analyse von Blei-Cadmiumlegierungen berichtet E. Schürmann[1]. Aus den nach W. Oelsen, K.-H. Rieskamp und O. Oelsen[2] durchgeführten calorimetrischen Messungen können die Wärmeinhaltskurven erhalten werden, aus denen dann das Raummodell der Wärmeinhalte gebildet wird. Daraus können durch die „thermodynamische Analyse" Mischungswärme, Vermischungsentropie, Bildungspotentiale und Aktivitäten in Gemengen und Legierungen erhalten werden. Weiterhin können sie zur quantitativen thermischen Analyse von Zwei- und Mehrstoffsystemen dienen. Das Verfahren ist der klassischen thermischen Analyse an Genauigkeit überlegen. — Bei der Ausscheidung von Mischkristallen kann bei rascher Abkühlung Schichtkristallbildung auftreten; es lassen sich dann keine exakten Aussagen über die Lage der Soliduslinien und damit über die Zusammensetzung der festen Phase machen. Es wird gezeigt, wie bei einer diffusionslosen Kristallisation, die zur Schichtkristallbildung führt, die Wärmeinhalte berechnet werden können.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 103—120 (1959). Bergakademie Clausthal. — [2] Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 253 (1955). G. Denk

Schnellbestimmung von Wasserstoff in pulverförmigem metallischen Titan. R. N. Rubinštejn und N. G. Mendlina[1] beschreiben dazu eine einfache Apparatur (Abb. 1), die es gestattet, den Wasserstoff durch dauerndes Abpumpen aus dem auf etwa 700° C erhitzten Metallpulver oder durch Messung des Gleichgewichtsdruckes des Wasserstoffs nach teilweisem Abpumpen zu bestimmen. — *Arbeitsweise.* 10—50 mg des Titanpulvers werden zu einer Tablette gepreßt, die man in den seitlichen Ansatz (*2*) der Apparatur (Abb. 1) bringt. Dann heizt man das senkrechte Quarzgefäß (*1*) auf 680—700° C und evakuiert die ganze Apparatur. Nach der 1. Methode trennt man jetzt Heizrohr und Einwaage von der übrigen Apparatur durch Schließen des Hahnes (*3*) und evakuiert auf 10^{-4} mm Hg, wobei man ein Druck/Zeit-Diagramm aufnimmt. Dann läßt man mit Hilfe eines Magnetstößels die Probe in das Heizrohr (*1*) fallen, öffnet den Hahn und nimmt unter dauerndem Abpumpen wieder ein p/T-Diagramm auf. Die Auswertung erfolgt nach den angegebenen Formeln und graphisch. Bei der 2. Methode läßt man das Titan in das evakuierte Heizgefäß fallen und mißt bei geschlossenem Pumpenhahn nach 2—3 min den eingestellten Gleichgewichtsdruck. Dann trennt man Probe und übrige Apparatur wie oben, evakuiert die Apparatur auf 10^{-5} mm Hg, trennt die Pumpe von der Apparatur und mißt wieder den Gleichgewichtsdruck wie oben. Diese Messung wiederholt man, bis sich kein Druckunterschied mehr bemerkbar macht.

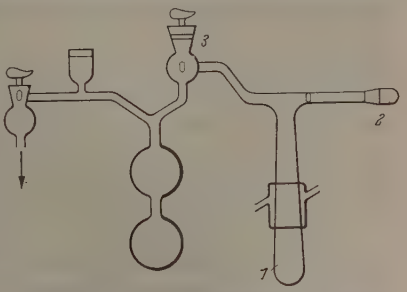

Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von Wasserstoff in pulverförmigem metallischen Titan nach Rubinštejn und Mendlina

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 34—36 (1959) [Russisch]. K. Hertzog

Zur Bestimmung kleiner Tantalgehalte ($< 0{,}01\,\%$) in Zirkonium empfehlen S. V. Elinson, K. I. Petrov und A. T. Rezova[1] eine spektrochemische Methode, bei welcher das Tantal zunächst durch Extraktion seines Fluorokomplexes mit Cyclohexanon (D 0,95, KP 156° C) von Zr abgetrennt wird. Es wird $1 \cdot 10^{-3}\,\%$ Ta in 1 g Zirkonium mit einem relativen Fehler von $20\,\%$ erfaßt. — *Arbeitsweise.* Man löst die Pyrosulfatschmelze der zu untersuchenden Probe in 2 m Schwefelsäure, versetzt mit 1—1,5 ml Flußsäure und füllt mit 2 m Schwefelsäure auf 100 ml auf. Eine Probe davon extrahiert man 3mal mit der gleichen Menge Cyclohexanon. Zirkonium verbleibt quantitativ in der wäßrigen Phase. Die Vollständigkeit der Trennung wurde mit Hilfe des radioaktiven Isotops ^{182}Ta verfolgt. Zur Einengung der organischen Ta-Lösung destilliert man das überschüssige Cyclohexanon als azeotropes Gemisch mit Wasser bei 90° C ab. Die spektralanalytische Bestimmung des Ta erfolgt mit Kohleelektroden von 3—3,5 mm ⌀. Es wird die Linie Ta 2685,1 Å verwendet; als Vergleichssubstanz eignet sich Molybdän mit der Linie Mo 2688,0 Å. Entsprechend werden Standardlösungen bekannten Ta- und Mo-Gehalts hergestellt. Im Bereich von 3—100 μg Ta/ml ist die Eichkurve eine Gerade. Die Extraktion des Tantals kann noch aus $50\,\%$iger Schwefelsäure quantitativ erfolgen.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 576—579 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) K. Hertzog

Die Analyse von binären Zirkonium-Thorium-Legierungen führen G. W. C. Milner und J. W. Edwards[1], aufbauend auf die Arbeiten von J. Körbl und R. Přibil[2] sowie J. Kinnunen und B. Wennerstrand[3], mit ÄDTA und Xylenolorange als Indicator durch. Zur Bestimmung der *Summe Thorium + Zirkonium*

wird die Lösung mit einem geringen Überschuß ÄDTA versetzt, der p_H-Wert auf 2,5—2,7 eingestellt und das überschüssige ÄDTA mit Wismutnitrat unter Verwendung von Xylenolorange als Indicator titriert. Nach Erniedrigung des p_H-Wertes auf 1,2—1,3 mit Salpetersäure wird das dadurch aus dem *Thorium*-ÄDTA-Komplex freigesetzte Komplexon ebenfalls mit Wismutnitrat titriert. Nach der angegebenen Methode können etwa *20 Gew.-%* *Th* in zirkoniumreichen Legierungen und *5%* *Zirkonium* in thoriumreichen Verbindungen ohne vorhergehende Trennung mit einer Genauigkeit von 1% bestimmt werden. Für andere Legierungen wird eine Trennung durchgeführt, und zwar werden unter 20% Thorium vorher als Thoriumfluorid abgeschieden, welches mit Perchlorsäure durch Eindampfen zerstört wird. Nach Aufnahme des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure wird komplexometrisch weitergearbeitet. Bei Mengen *unter 5% Zirkonium* in der Legierung wird dieses aus salzsaurer Lösung mit p-Brommandelsäure abgeschieden. Nach Zerstörung des Niederschlages mit Salpeter- und Perchlorsäure wird zur salzsauren Lösung ÄDTA im Überschuß zugefügt und gegen Xylenolorange mit Wismutnitrat bei p_H 1,2—1,3 zurücktitriert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 31—37 (1959). Analyt. Chem. Group, A.E.R.E., Harwell (England). — [2] Chemist-Analyst **45**, 102 (1956); vgl. diese Z. **158**, 210 (1957). — [3] Chemist-Analyst **46**, 34 (1957); vgl. diese Z. **161**, 302 (1958).

H. Malissa

Die spektrographische Analyse von Antimon und Antimonsulfid auf schwere Metalle wird von G. F. G. Knipe[1] durch Vergleich mit bekannten Standardproben durchgeführt. Sb wird durch Reaktion mit konz. Salpetersäure in Sb_2O_5 bzw. Oxynitrat übergeführt, mit Graphit gemischt, im Lichtbogen untersucht und mit Sb_2O_5-Standards verglichen. Sb_2S_5 wird ebenfalls mit Graphit vermischt und direkt mit Sb_2S_5-Proben bekannten Metallgehalts verglichen. Dabei dient Sb jeweils als innerer Standard. — *Arbeitsweise. Herstellung der Sb-Oxydstandards.* Man löst reines Sb in doppelt dest. Salpetersäure und dampft auf $^1/_4$ des Volumens ein. Man versetzt mit Wasser, filtriert, wäscht 10 mal mit heißer verdünnter Salpetersäure und trocknet das Oxyd bei 120° C. Nachdem die spektrographische Reinheit erwiesen ist, vermischt man mit den zu untersuchenden Metallen (0,01 bis 1%), was am besten durch Zugabe der Salzlösungen geschieht. Die Proben werden dann getrocknet, mit einem gleichen Volumen Graphit und genügend Alkohol zur Bildung einer Masse vermischt, gut vermengt und getrocknet. In ähnlicher Weise erfolgt auch die Herstellung der Sb_2S_5-Standards. — *Photometrie.* Die photometrische Auswertung geschah mit einem Hilger-Spektrographen unter Verwendung der Linien As 2780,2, Bi 2898,0, Cu 3247,54 und 2824,4, Fe 3020,6, Pb 2833,1, Zn 3345,0 und als innerem Standard Sb 2727,2, 2851,1 und 3383,1. Die Hintergrundstrahlung konnte vernachlässigt werden. Es wurden Arbeitskurven für die Konzentration des untersuchten Elements gegen $\log I_{Element} - \log I_{Sb}$ aufgenommen, die zum großen Teil geradlinig verlaufen.

[1] Spectrochim. Acta (London) Nr. **1**, 49—55 (1959). African Explosives & Chem. Ind. Ltd., P. O. Northrand, Transvaal (Südafrika). Hildegard Pluskal

Die Analyse von Antimon-Aluminium-Galliumlegierungen kann nach Ju. A. Černichov und T. V. Čerkašina[1] durchgeführt werden, indem man Antimon nach dem Lösen der Legierung in einem Gemisch von Schwefelsäure in bekannter Art bromatometrisch bestimmt. Aluminium wird komplexometrisch unter Rücktitration mit Thoriumnitratlösung und Alizarin S als Indicator bei p_H 3,5 bestimmt. Dabei müssen Ga und Sb vorher durch Extraktion mit Butylacetat aus 6 n salzsaurer Lösung abgetrennt werden[2]. Ga wird ebenfalls komplexometrisch

in ammoniakalischer Lösung bestimmt[2], wobei Antimon in fünfwertiger Form vorliegen und mit Weinsäure komplex gebunden werden muß. Die Galliumbestimmung kann dann noch in Gegenwart von 0,3 g Sb oder 0,5 g As durchgeführt werden. Diese Analysenmethode ist unabhängig vom Mengenverhältnis der Legierungsbestandteile anwendbar. — *Arbeitsweise.* 0,05—0,1 g des feinzerteilten Materials löst man unter Erwärmen in 15—20 ml (1:1) verdünnter Salzsäure und etwas Salpetersäure. Zur Oxydation des Antimons versetzt man mit einigen Kristallen $KBrO_3$ und extrahiert Ga und Sb 2mal mit dem dem Lösungsvolumen gleichen Volumen Butylacetat. Den Extrakt wäscht man 2mal mit je 3—4 ml (1:1) verdünnter Salzsäure und dampft die wäßrigen Auszüge zur Trockne ein. Den Rückstand löst man in 50—60 ml Wasser und versetzt mit einem 50%igen Überschuß von ÄDTA-Lösung. Man neutralisiert mit (1:4) verdünntem Ammoniak gegen Kongorot, versetzt mit 5 ml 2 m Monochloressigsäure, 9 ml 1 n Natriumacetatlösung, 1,5 ml 0,1%iger Alizarin S-Lösung und titriert mit 0,02 oder 0,05 m Thoriumnitratlösung bis zum Umschlag von Gelb nach Weinrot. 1 ml 0,02 m ÄDTA-Lösung entspricht 0,545 mg Al. — Den Butylacetatextrakt zieht man mit 15 bis 20 ml 15%iger Weinsäurelösung aus, gibt zum Auszug 2—3 Tr. Methylrotlösung und neutralisiert mit Ammoniak. Zur Zerstörung des $KBrO_3$-Überschusses versetzt man mit etwas Hydroxylamin. Dann gibt man 0,01 m ÄDTA-Lösung mit einem Überschuß von 2—3 ml sowie eine Spatelspitze Eriochromschwarz T (mit NaCl 1:100 gemischt) dazu. Dann fügt man so viel (1:2) verdünntes Ammoniak dazu, daß die Lösung hellblau gefärbt ist, und neutralisiert den Überschuß an Ammoniak mit (1:1) verdünnter Salzsäure bis zum Umschlag nach Rosa. Darauf setzt man Ammoniakpufferlösung für p_H 10 bis zur Blaufärbung zu, gibt noch 1—2 Tr. Pufferlösung im Überschuß sowie etwa 100 mg Ammoniumchlorid hinzu und titriert den ÄDTA-Überschuß mit Zinklösung bis zum Umschlag von Blau nach Weinrot oder Violett zurück. 1 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung entspricht 0,697 mg Ga. Der Titer der Thoriumnitratlösung wird unter den gleichen Bedingungen gegen die ÄDTA-Lösung eingestellt; die Titerstellung der ÄDTA-Lösung erfolgt gegen Zink. Der maximale Fehler der Al- und Ga-Bestimmung beträgt etwa ± 0,8%.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 26—27 (1959) [Russisch]. — [2] Čerkašina, T. V.: Zavodskaja Laborat. **22**, 276 (1956); vgl. diese Z. **155**, 131 (1957).

H. Nieswand

Über die spektralanalytische Bestimmung von Beimengungen von Bi, Cd, Sn, Pb und Sb im metallischen Tantal wird von E. I. Zacharov, L. V. Lipis und K. I. Petrov[1] berichtet und darauf hingewiesen, daß die Empfindlichkeit der Analyse mindestens $3 \cdot 10^{-5}$% betragen muß, um Verunreinigungen bis $1 \cdot 10^{-4}$% erfassen zu können. Dieses erreicht man, indem man das Tantal und die Beimengungen in die entsprechenden Oxyde überführt und dann die flüchtigeren Oxyde der Beimengungen verdampft, während das Tantal(V)-oxyd zurückbleibt. Zu dem Zweck wird das Tantal vor der Analyse 1,5—2 Std bei 600—700° C erwärmt. Die optimale Temperatur für die Verdampfung beträgt 1400° C. Bei 1 min Erhitzen auf diese Temperatur wird kein Tantal verloren, wohl aber verflüchtigen sich die Oxyde der Beimengungen. Die Proben werden auf Kupferelektroden abgefunkt und mit Standards verglichen. Die Empfindlichkeit des Verfahrens beträgt $1 \cdot 10^{-5}$% für Bi und Cd, $3 \cdot 10^{-5}$% für Pb und Sn sowie $1 \cdot 10^{-4}$% für Sb. Die Reproduzierbarkeit beläuft sich, ausgedrückt durch den mittleren quadratischen Fehler, auf 8% für Bi, 10% für Pb, Sb und 11% für Cd und Sn.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 135—136 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

O. Gautsch

Eine Methode zur Bestimmung von Bi, Pb und Cd in Vanadium und Niob beschreiben V. A. Nazarenko und E. A. Birjuk[1]. Die drei Elemente lassen sich von den Grundmetallen leicht durch Extraktion der Diäthyldithiocarbaminate mit Chloroform abtrennen. Die Extraktion erfolgt aus alkalischer, tartrat- und cyanidhaltiger Lösung. Bi wird durch Extraktion des Jodokomplexes mit Methylisobutylketon bestimmt[2], Pb und Cd mit Dithizon. Thallium stört nicht, wenn es in einwertiger Form vorliegt. Zur Trennung des Bi von großen Mengen Nb extrahiert man das Diäthyldithiocarbaminat aus 0,5 n schwefelsaurer Lösung. Dabei stören Sb und Cu, die deshalb mit Oxalsäure bzw. Thioharnstoff maskiert werden. — *Arbeitsvorschriften. Bestimmung von Bi, Cd und Pb in Vanadium.* Man löst 1 g Vanadium unter Erwärmen in 7 ml konz. Salpetersäure, versetzt mit 5 ml konz. Schwefelsäure, raucht bis zum Auftreten weißer Nebel ab, läßt abkühlen, verdünnt mit Wasser und wiederholt das Eindampfen. Dann verdünnt man auf 50 ml, neutralisiert mit 20%iger Natronlauge gegen Kongorot, setzt 3 g Ammoniumbitartrat zu und neutralisiert mit Natronlauge, bis Alizaringelb R-Papier von Gelb nach Rot umschlägt. Man kühlt ab, gibt 2 ml 2%ige KCN-Lösung und 5 ml frisch hergestellte 1%ige Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung hinzu und extrahiert 2mal mit je 5 ml Chloroform. Den Chloroformextrakt wäscht man mit 5 ml 5%iger Natronlauge und reextrahiert die Chloroformlösung 2mal mit je 2,5 ml 0,2 n Salzsäure. Man bestimmt im Chloroformextrakt das Bi, im salzsauren Extrakt Pb und Cd. — Die Chloroformlösung dampft man vorsichtig zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit 0,5 ml 2 n Schwefelsäure sowie 0,5 ml Perhydrol auf und dampft auf dem Sandbad bis zum Erscheinen weißer Nebel ein. Den Rückstand bringt man mit 3 ml Wasser in ein Colorimetriergefäß, versetzt mit 0,5 ml frisch hergestellter 5%iger Ascorbinsäurelösung, 0,3 ml 15%iger KJ-Lösung, 0,4 ml Methylisobutylketon und schüttelt gut durch. Die Färbung der Ketonschicht vergleicht man mit der von entsprechend hergestellten Standardlösungen. — Zur Bleibestimmung gibt man die Hälfte des salzsauren Extraktes in ein Colorimetriergefäß, versetzt mit 2,5 ml 0,2 n Salzsäure, 2 ml 4,5 n Ammoniak, 0,4 ml 0,5%iger KCN-Lösung, 0,5 ml 20%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung, gibt 1 ml 0,002%iger Dithizonlösung dazu, schüttelt um und vergleicht die Färbung mit der von Standards. — Zur Bestimmung von Cd versetzt man die andere Hälfte des salzsauren Auszuges in einem Colorimetriergefäß mit 1,5 ml 10%iger Natronlauge, 0,1 ml 0,5%iger KCN-Lösung, 1 ml 0,002%iger Dithizonlösung in Chloroform und verfährt weiter wie oben. — *Bestimmung von Blei und Cadmium in Niobium.* Zu 1 g des Metalls gibt man in einer Platinschale 5 ml Flußsäure, tropft 3 ml konz. Salpetersäure dazu und dampft ein bis zur beginnenden Trübung, die man mit 1—2 ml Flußsäure wieder beseitigt. Die Lösung gießt man in eine zweite Platinschale zu einer Lösung von 7 g Ammoniumbitartrat in 30 ml 20%iger Kalilauge, gibt 20%ige Kalilauge bis zum Umschlag von Alizaringelb R-Papier nach Rot hinzu, versetzt mit 2 ml 2%iger KCN-Lösung, 5 ml 1%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung, extrahiert und verfährt weiter wie oben. — *Bestimmung von Bi in Niob.* 1 g Probe und 4 g Kaliumsulfat löst man unter Erwärmen in einem 250 ml-Kjeldahl-Kolben in 10 ml konz. Schwefelsäure, kühlt ab und gibt die Lösung vorsichtig in eine Lösung aus 7 g Citronensäure und 1,5 ml Perhydrol. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab, setzt portionsweise 1,5 g Kaliummetabisulfit, dann 22 ml 12 n Ammoniak zu und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Man kühlt ab und extrahiert 3mal mit 10 ml einer Lösung von Diäthyldithiocarbaminsäure in Chloroform. Die vereinigten Extrakte wäscht man mit 10 ml 0,5 n Schwefelsäure und zieht wieder 3mal mit je 5 ml 6 n Salzsäure aus. Den salzsauren Auszug dampft man im Quarztiegel auf dem Wasserbad zur Trockne ein, versetzt mit 0,5 ml 2 n Schwefelsäure und 0,5 ml Perhydrol, dampft vorsichtig

bis zum Erscheinen weißer Nebel ein und bringt den Rückstand mit 1,5 ml Wasser und 1 ml 5%iger Oxalsäure in ein kleines Colorimetriergefäß. Man versetzt mit 0,5 ml 5%iger Ascorbinsäurelösung, 0,1 ml 9%iger Thioharnstofflösung, 0,3 ml 15%iger KJ-Lösung, 0,4 ml Methylisobutylketon, schüttelt um und vergleicht innerhalb von 5 min mit nebenher hergestellten Standardlösungen.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 28—30 (1959) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem. Akad. Wiss. USSR. — [2] West, P. W., P. Senise u. J. K. Carlton: Anal. chim. Acta **6**, 488 (1952); vgl. diese Z. **138**, 199 (1953). H. Nieswand

Eisen, Stahl. *Als Schnellverfahren zur Bestimmung von Kupfer und Blei in Stählen und Gußeisen* schlägt H. A. Nicolas[1] die gleichzeitige kathodische Abscheidung dieser beiden Elemente vor, die in salzsaurer Lösung in Anwesenheit von Hydroxylaminchlorhydrat möglich ist. — *Arbeitsweise.* 5 g Probegut werden in 40 ml Salzsäure (D 1,19) gelöst, dann wird mit 50 ml dest. Wasser verdünnt und abfiltriert. Nach Zufügen von 15 g Hydroxylaminchlorhydrat wird das Volumen auf 200 ml gebracht und in der Kälte 20 min an der Platinkathode bei einem Strom von 3 Amp. elektrolysiert, bei gleichzeitiger Bewegung der Anode oder magnetischem Rühren. Dann wäscht man die Wände des Becherglases und die Stengel der Elektroden mit wenig dest. Wasser und setzt die Elektrolyse noch 5 min fort. — Die *Bestimmung von Kupfer und Blei nebeneinander* erfolgt, indem man zunächst beide Metalle wie beschrieben abscheidet. Man löst die Mischung der Metalle von der Kathode ab und fügt 5 ml Schwefelsäure (1:1) hinzu. Bei der nun folgenden Elektrolyse scheidet sich nur Cu ab. Pb ergibt sich aus der Differenz. — Bei *Gußeisen* ist der Niederschlag durch Kohlenstoff verunreinigt; man löst ihn von der Kathode und elektrolysiert erneut. Angaben über die bei der gleichzeitigen Abscheidung zweier Metalle bedeutungsvolle Grenzstromdichte werden nicht gemacht.

[1] Chim. analytique **41**, 23 (1959). S. Eckhard

Um den Einfluß von Neutronenbeschuß auf borlegierten Stahl und Zirkonium-Borlegierungen zu untersuchen, bestimmt D. Dutina[1] flammenphotometrisch das Lithium, das sich auf Grund der Reaktion $^{10}B\,(n,\alpha)\,^{7}Li$ gebildet hat. Verf. fällt zunächst Eisen, Zirkonium usw. mit Ammoniak. Die Aktivität der überstehenden Lösung ist dann so gering, daß die Lithiumbestimmung in einem aliquoten Teil nicht im Isotopenlaboratorium vorgenommen werden muß, sondern im „kalten" Laboratorium vorgenommen werden kann. Die bei der Fällung entstehenden voluminösen Hydroxydniederschläge halten keine merklichen Mengen Lithium zurück. Der Borgehalt (maximal 2%) beeinflußt die Linienemission nicht. Sonstige Störeinflüsse werden durch Verwendung von Vergleichslösungen eliminiert. Die Standardabweichung beträgt $\pm$ 5%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2006—2008 (1958). Knolls Atomic Power Lab., General Electric Co., Schenectady, N.Y. (USA). S. Eckhard

Die spektralchemische Bestimmung von Magnesium und der Einfluß des Magnesiumgehaltes auf die Analysenwerte von Silicium sowie Mangan in Gußeisen war Gegenstand der Untersuchungen von A. S. Demjančuk und E. D. Kucharenko[1]. Die Magnesiumbestimmung wird mit einer Anregung durch Hochfrequenzfunken durchgeführt, was eine schnelle Stabilisierung des Intensitätsverhältnisses von Analysen- zu Vergleichslinie ermöglicht. Magnesiumgehalte bis hinab zu 0,005% können so einwandfrei bestimmt werden. Während sich die Intensität der Silicium- und Manganlinien mit steigender Magnesiumkonzentration bei Verwendung von Bogenentladungen erhöht — und somit das Resultat verfälscht — konnte bei

Anwendung von Hochfrequenzfunken kein Einfluß des Magnesiumgehaltes auf die Silicium- und Manganwerte entdeckt werden.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 45—49 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. elektr. Schweißen u. Inst. f. Maschinenkunde, Akad. Wiss. Ukr.SSR, Kijev.

O. Gautsch

Um kleine Mengen Titan in Stählen und Gußeisen zu bestimmen, verwenden H. Gotô, Y. Kakita und K. Hirokawa[1] eine 0,2%ige wäßrige Lösung von Natriumalizarinsulfonat (Alizarin S) und messen im Spektralphotometer bei 760 nm gegen eine nicht angefärbte Probelösung. Eine Abtrennung des Eisens ist nur bei Cr-Gehalten über 20% durch Trennung an der Quecksilberkathode nötig. — *Arbeitsvorschrift.* 0,1—0,2 g Probe (nicht mehr als 300 μg Ti enthaltend) werden unter Erwärmung in 40—50 ml 6 n Salzsäure gelöst, filtriert und der Rückstand in einem Platintiegel geglüht. Anschließend werden 1—2 ml Schwefelsäure und Flußsäure zum Abrauchen von Si zugesetzt und bis zum Auftreten weißer Nebel erhitzt. Der verbliebene Rückstand wird mit 1—2 g Kaliumpyrosulfat oder Kaliumhydrogensulfat aufgeschmolzen, nach dem Abkühlen in 20—30 ml Salzsäure (1 + 5) gelöst und mit dem Filtrat vereinigt, in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Je 10 ml dieser Lösung werden in 2 Bechergläser pipettiert, wovon später eine als Blindlösung benutzt wird. Beide Lösungen werden bis unter 1 ml eingeengt, nach dem Abkühlen die Salze mit 2 ml Salzsäure gelöst und in einen graduierten 10 ml-Meßzylinder mit Schliffstopfen übergeführt. Jedes Becherglas wird mit 2 ml Salzsäure und 2 ml gesätt. wäßriger Ammoniumoxalatlösung gewaschen. Die Waschflüssigkeiten kommen ebenfalls in den Meßzylinder. Nachdem 0,7 ml Alizarinlösung in einen der beiden Meßzylinder zugefügt wurden, werden in jeden Meßzylinder 2 ml 20%ige salzsaure (6 n) Zinn(II)-chloridlösung gegeben, auf 10 ml aufgefüllt und gut durchgemischt. Die Lösungen bleiben 50 bis 60 min bei etwa 15° C stehen und werden dann im Spektralphotometer bei 760 nm gemessen, wobei die Lösung ohne Alizarin als Blindlösung dient.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **10**, 356—360 (1958). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals (Japan). H. Malissa

G. W. C. Milner und A. A. Smales[1] sowie A. F. O. Marzys[2] haben *Niob in Mineralien und Erzen* durch spektralphotometrische Messung seines *Rhodanidkomplexes* bestimmt. R. St. J. Emery[3] überträgt die Methode auf *rostfreien Stahl.* Er benutzt dabei die Phasentrennung, die bei einer Säurekonzentration über 1,4 Mol/l und Aceton beobachtet wird. Die obere organische Phase enthält dann den Niobkomplex, während die saure wäßrige Phase das Chrom, Eisen und Nickel enthält. Wolfram, Titan, Kobalt und Molybdän geben mit Rhodanid störende Färbungen; das Verfahren ist daher hauptsächlich für Legierungen geeignet, in denen diese Metalle nur als Spurenelemente auftreten. Die Molybdänfärbung ist instabil und verschwindet praktisch innerhalb von 30 min. Für Titan und Wolfram können Korrekturen angebracht werden. (Für 0,1% Ti sind 0,14% Nb, für 1% W 0,13% Nb abzuziehen). Das Maximum der Absorption der Kobaltfärbung liegt bei 600 mμ; als Spurenelement stört Kobalt nicht, weitere Angaben werden für Co nicht gemacht. Die Photometrierung erfolgt mit dem Spektralphotometer bei 383 mμ, ist aber auch mit geeigneten Farbfilterkombinationen möglich, die die violette Quecksilberlinie bei 405 mμ isolieren. Die Analysendauer wird mit 90 min angegeben.

[1] Analyst **79**, 315 (1954); vgl. diese Z. **144**, 369 (1955). — [2] Analyst **79**, 327 (1954); vgl. diese Z. **144**, 368 (1955). — [3] Metallurgia (Manchester) **59**, 101—103 (1959). Wilmot Breeden Ltd. (England). S. Eckhard

I. M. Issa, R. M. Issa und I. F. Hewaidy[1] haben in Erweiterung früherer Messungen[2] folgende polarographische Methode zur *Bestimmung von Eisen und Mangan in Stahl, Gußeisen, Erzen und synthetischen Mischungen* angegeben. Die eisen(III)- und manganhaltige Lösung wird in 8 ml 50%igem Triäthanolamin aufgenommen und mit so viel 5 m Natronlauge versetzt, daß die Endlösung (25 ml) 0,5 m wird. Nach geringer Wasserzugabe wird 5—10 min mit Luft durchperlt oder mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxydlösung (0,3%ig) versetzt und auf 25 ml aufgefüllt. Nach 30 min oder nach Zugabe von 0,2 g Na_2SO_3 (bei Verwendung von H_2O_2) werden 10 ml mit Stickstoff durchperlt (15 min) und polarographiert. — Zur *Manganbestimmung in Stahl oder Gußeisen* wird 1 g in 10 ml 50%iger Salpetersäure gelöst, filtriert und auf 100 ml aufgefüllt. 10 ml werden dann nach der oben angegebenen Methode weiter analysiert. — Bei der *Analyse von Erzen* wird die salpetersaure Lösung von 1 g mit etwas Wasserstoffperoxyd versetzt und mit Schwefelsäure abgeraucht, mit Wasser aufgenommen, filtriert und auf 250 ml aufgefüllt. 10 ml hiervon werden nach der anfangs beschriebenen Methode weiter analysiert. Die Ergebnisse stimmen mit denen nach Standardmethoden sehr gut überein.

[1] Chemist-Analyst **47**, 88—90 (1958). Univ. Giza (Ägypten). — [2] Issa, I. M., R. M. Issa, E. F. Hewaidy u. E. E. Omar: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 434 (1957); vgl. diese Z. **163**, 142 (1958). K. Cruse

Über die Erhöhung der Empfindlichkeit und Genauigkeit bei der flammenphotometrischen Caesiumbestimmung in Mineralen berichtet E. A. Fabrikova[1]. Nach diesem Verfahren können 0,01—0,001% Cs mit einer Genauigkeit von 5 bis 10% festgestellt werden. Die kleinste bestimmbare Menge beträgt demnach 0,2 μg/ml. Die Empfindlichkeitssteigerung erfolgt durch Einführen größerer Kaliummengen in die Analysenlösung, was eine Erhöhung der Strahlungsintensität des Caesiums (bei 8521 Å) bewirkt. Die optimale Wirkung wird bei einer Zugabe von 5570 μg/ml an K_2SO_4 beobachtet. (Ausführliche Arbeitsvorschrift im Original.)

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 41—44 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Mineral., Geochem. u. Kristallchem. d. seltenen Elemente, Akad. Wiss., Moskau.
O. Gautsch

Zur Bestimmung von Goldspuren in Silicaterzen verwendet H. Onishi[1] das von B. J. MacNulty und L. D. Woollard[2] vorgeschlagene Extraktionsverfahren des *Rhodamin B-Chlorauratkomplexes*. Es wird nach Reduktion mit schwefliger Säure und Hydrazinhydrochlorid unter Verwendung von Tellur als Spurenfänger aus etwa 3 n salzsaurer Lösung isoliert, mit Königswasser gelöst, in einen Scheidetrichter übergeführt, anschließend mit 0,2%iger wäßriger Rhodamin B-Lösung versetzt und mit Benzol (an Stelle von Isopropyläther) extrahiert. Die Benzolphase wird in ein Zentrifugenglas übergeführt und die nach dem Zentrifugieren klare Lösung bei 565 nm gegen Benzol photometriert. Auf diese Weise lassen sich Goldspuren auch in Gegenwart von Sb, Ga, Fe, Pt, Tl und anderen Elementen (Al, Mg, Ca, Mn, Cu, Zn, Pb, As [Ni, Ti, Sn]) bestimmen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 9—17. Government Ind. Res. Inst., Nagoya (Japan). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 154 (1955); vgl. diese Z. **152**, 277 (1956). H. Malissa

Über die Bestimmung von Magnesium in Calciumphosphat und Kalkstein berichten D. E. Jordan und C. F. Callis[1]. Magnesium wird mit 8-Hydroxychinolin (Oxin) gefällt und das Oxin im Niederschlag bromatometrisch mit potentiometrischer Endpunktsanzeige bestimmt. Eisen, Aluminium und Mangan stören und müssen daher entfernt werden. — *Ausführung.* 6,00 g Kalkstein oder 10,00 g

Calciumphosphat werden mit 25 ml Wasser, 15 ml konz. Salzsäure und 2 Tr. 30%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt. Die Lösung wird 4—5 min gekocht, auf 60° C abgekühlt und auf 250 ml aufgefüllt. 25 ml werden entnommen und mit 15 ml 20%iger Natriumacetatlösung versetzt. Unter tropfenweisem Zusatz von 2,5 n Natronlauge wird der p_H-Wert auf 5,0 ± 0,1 (Kalkstein) bzw. 3,2 ± 0,1 (Phosphat) eingestellt. Nach Zusatz von 5 ml Filterschleim wird die Lösung 2 bis 3 min gekocht und auf 70° C abgekühlt. Es wird filtriert und der Niederschlag in 25 ml heißer 2 n Salzsäure gelöst. Der p_H-Wert wird jetzt mit 2,5 n Natronlauge auf 5,5 ± 0,2 eingestellt. Es werden 5 ml Filterschleim zugegeben und die Fällung wiederholt. Die Filtrate werden vereinigt, auf etwa 250 ml verdünnt und zum Sieden erhitzt. 80 ml gesätt. Natriumoxalatlösung werden zugesetzt, wobei bei der Untersuchung von Calciumphosphat der p_H-Wert auf 5,5 gehalten werden muß. Die Lösung wird 2 –3 min auf 80° C belassen. Nachdem die Temperatur etwas abgesunken ist, wird mit 2,5 n Natronlauge ein p_H-Wert von 9,0 ± 0,2 eingestellt. Unter Rühren werden 15 ml 2,5%iger Oxinlösung in Methanol zugegeben und der p_H-Wert auf 9,5 ± 0,1 gebracht. Etwa 30—35 min wird gerührt und die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 300 bis 400 ml 0,75 n Ammoniaklösung gewaschen. Das Niederschlagsgemisch (Ca-Oxalat + Mg-Oxinat) wird in 10—15 ml 4 n Salzsäure von 60° C gelöst und die Gefäße mit 2mal 40 ml 4 n Salzsäure ausgespült. Dieser Vorgang wird wiederholt und die Lösungen werden vereinigt. Nach dem Auffüllen auf 160—170 ml und Zugabe von 25 ml 10%iger Kaliumbromidlösung wird 2—3 min mit Stickstoff durchgespült. Dann wird mit 0,05 n Kaliumbromatlösung titriert, bis ein deutlicher Bromüberschuß vorhanden ist. Dieser wird mit 0,01 n Natriumarsenitlösung zurücktitriert. Zur Endpunktserkennung werden Platinelektroden benutzt. Beleganalysen zeigen die Anwendbarkeit des Verfahrens.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1991—1993 (1958). Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo. (USA). H. Zimmer

Über die summarische, photometrische Bestimmung der Seltenen Erden in Erzen und Gesteinen berichten F. V. Zajkovsky und V. S. Bašmakova[1]. Sie stellen fest, daß äquimolare Mengen der einzelnen Elemente der Cer- und Yttriumgruppe mit dem Reagens Arsenazo bei p_H 6,7—6,8 (Urotropin als Puffer) gefärbte Lösungen von gleicher optischer Dichte geben. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 0 bis etwa 60 µg der Seltenen Erden/25 ml Lösung erfüllt. Durch Calcium bedingte Störungen lassen sich mit Sulfosalicylsäure beseitigen. Die Bestimmung der Seltenen Erden gelingt dann noch neben 6 mg Ca in 25 ml Lösung. Auch größere Ca-Konzentrationen verursachen nur geringe Fehler. Thorium erhöht die optische Dichte; Titan und Zirkonium stören nicht. Thorium kann aber in Form von Komplexen mit Hilfe aktiver Kohle von der Summe der Seltenen Erden abgetrennt werden. Am besten eignet sich der Komplex mit Schiffschem Reagens aus Salicylaldehyd und o-Aminoarsonsäure. 0,01—3% Seltene Erden können mit einem Fehler von 5—20% bestimmt werden[2].

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 50—54 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Gesteinmaterial, Moskau. — [2] Verfahren zur Thoriumbestimmung vgl. F. V. Zaikovskij u. La. I. Gerchard: Ž. anal. Chim. **13**, 513 (1958); vgl. diese Z. **168**, 364 (1959). O. Gautsch

Zur Bestimmung kleiner Mengen Uran in Erzen empfiehlt L. Wódkiewicz[1] die Carbonatmethode. Chrom(VI) und Mangan(VII) reduziert man mit Äthylalkohol zu Chrom(III) und Mangan(II) und fällt beide als Hydroxyd bzw. Carbonat aus. Aluminium kann man als Hydroxyd aus der zur colorimetrischen Bestimmung dienenden Endlösung ausfällen; man bringt es mit Natronlauge in Lösung. Den

Einfluß von Vanadium kann man mit Rücksicht auf die Geringfügigkeit seiner Menge vernachlässigen. Zur besseren Koagulation des mit Natriumcarbonat erhaltenen Niederschlags wird Eisen(III)-chlorid zugesetzt. Die Colorimetrie des Urans erfolgt nach der Hydrogenperoxydmethode (Gelbfärbung in alkalischer Lösung). Die Bestimmung von 0,01—1% Uran ist binnen $1^1/_2$ Std mit einer Fehlerbreite von —4,0 bis +7,0% ausführbar. — *Ausführung.* Zur sauren Lösung von 0,5—20 mg Uran in Form des Chlorids, Nitrats oder Sulfats gibt man 5 ml einer wäßrigen Lösung von 5% Äthanol, 5 ml einer 4%igen wäßrigen Eisen(III)-chloridlösung und so viel 15%ige Natriumcarbonatlösung, daß $^2/_3$ von ihr zur völligen Ausfällung genügen würden. Man erhitzt 15 min lang und bringt alles in einen 100 ml-Meßkolben, den man mit Wasser bis zur Marke auffüllt. Dann filtriert man durch ein trockenes Filter, verwirft die ersten 5 ml und benutzt einen aliquoten Anteil des Filtrats zur photometrischen Bestimmung nach der H_2O_2-Methode (Messung bei 400 mμ). Eine Blindwertbestimmung ist erforderlich. Die Uranmenge findet man mittels einer Eichkurve.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 789–792 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. anal. Chem. Akad. Wiss. Warschau (Polen). H. Freytag

Zur polarographischen Simultanbestimmung von Blei (2%) und Zink (6%) in Sulfiderzen hat J. Zaremba[1] eine Methode ausgearbeitet, nach der in Kaliumchloridlösung mit Fuchsin als Maximumunterdrücker polarographiert wird. Fe^{III} muß zuvor mit Hydroxylamin in saurer Lösung reduziert werden. Der Einfluß von Cu, Cd, Co und Ni ist ebenfalls untersucht worden. — *Arbeitsweise.* Man behandelt 0,5 g Erz mit 5 ml konz. Salzsäure, bis die H_2S-Entwicklung aufhört. Nun fügt man 3 ml konz. Salpetersäure hinzu und verdampft zur Trockne. Man wiederholt das Eindampfen mit 2 ml konz. Salzsäure und nimmt schließlich in 10 ml Wasser, 2 ml Salzsäure (1:1) und 10 ml 10%iger Hydroxylaminchlorhydratlösung auf. Man ergänzt im Meßkolben auf 100 ml. Zu einer Probe setzt man 2 ml einer Vergleichslösung von Blei (0,001 g Pb/ml), zur anderen 5 ml einer ebenso starken Zinklösung. Man füllt mit 0,1 n KCl-Lösung auf 100 ml auf und polarographiert nach 5 min langem Durchleiten von N_2 oder CO_2 unter Zusatz von 0,5 ml 0,1%iger Fuchsinlösung.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 845–848 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. anorg. Chem., Gliwice (Polen). K. Cruse

Zur komplexometrischen Zinkbestimmung in Pyriten, Markasiten und Abbränden empfehlen K. Lasiewicz, B. Byczyńska und H. Zawadzka[1] zwei Methoden[2]: I. Bei etwa 2% Zink befeuchtet man 2 g der gut zermörserten Probe mit Wasser, fügt 2 ml Brom zu und läßt etwa 10 min stehen. Hierauf setzt man 15 ml Salpetersäure, 5 ml Salzsäure und etwas Kaliumchlorat zu und dampft ab. Für Abbrände genügt oft 1:1 verdünnte Salzsäure zum Auflösen. Den Trockenrückstand nimmt man mit etwa 100 ml Wasser und 10 ml Salzsäure auf, kocht, füllt die Lösung im 250 ml-Meßkolben zur Marke mit Wasser auf und filtriert durch ein trockenes Filter. 50 ml des Filtrats erwärmt man, gibt Ascorbinsäure bis zur Entfärbung, 30 ml 1:1 mit Wasser verdünntes Triäthanolamin, 15 ml konz. Ammoniak und 15 ml 20%ige Kaliumcyanidlösung zu. Nach dem Vermischen verdünnt man auf etwa 200 ml, setzt 3—4 g Ammoniumchlorid zu und erhitzt. Hierauf kühlt man auf 15° C ab, tropft etwas Indicatorlösung (0,4% Eriochromschwarz T in Alkohol) zu und titriert mit 0,01 m Dinatriumkomplexonat bis zum Umschlag von Rot nach Blaugrün bzw. Blau. Nach Zusatz von 4% Formaldehydlösung wird die Lösung wieder rot, da Zink freigesetzt wird, das man mit Dinatriumkomplexonat bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Formaldehyd fügt man in kleinen Mengen zu, so lange, bis der Indicator nicht mehr nach Rot

umschlägt. Die durch Titration nach Formaldehydzusatz verbrauchte Komplexonatlösungsmenge ergibt das Zink. Etwa vorhandenes Cadmium wird mitbestimmt. — II. Der Aufschluß der Substanz erfolgt wie unter I. beschrieben. Aus der heißen Lösung fällt man die Hydroxyde mit Ammoniak (p_H 10). Die Lösung mit dem Niederschlag erhitzt man 5 min auf 70° C, füllt in einem 500 ml-Meßkolben zur Marke auf, schüttelt um und filtriert. 100 ml Filtrat versetzt man mit 0,01 g Ascorbinsäure oder Hydroxylaminhydrochlorid, neutralisiert mit Ammoniak bis p_H 8—9, fügt 0,5 g Kaliumcyanid zu, erhitzt zum Sieden und kühlt dann auf 15° C ab. Nach Zusatz von 10 ml Ammoniakpuffer und Eriochromschwarz T-Lösung bis zur Rotfärbung titriert man mit der 0,01 m Komplexonatlösung vor und nach Versetzen mit Formaldehyd (siehe oben) bis zum Umschlag nach Blau. Die nach Formaldehydzusatz verbrauchte Komplexonatlösungsmenge entspricht dem Zinkgehalt. Liegen größere Mengen von Pb, Ca und Mg vor, so titriert man mit 0,1 m Dinatriumkomplexonatlösung. — Zur Durchführung von Methode I benötigt man 15, von II etwa 20 min nach dem Aufschluß. Beide sind auch bei geringen Zinkmengen anwendbar. Den Lösungen setzt man eine Lösung von bekanntem Zinkgehalt zu, der vom gefundenen abgezogen wird. Beide Methoden liefern gut übereinstimmende Werte.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 1045—1047 (1958) [Polnisch]. Inst. f. Schwefelsäure u. Phosphatdüngemittel, Luboń (Polen). — [2] Vgl. auch H. Flaschka: diese Z. **138**, 332 (1953). — Kinnunen, J., u. B. Merikanto: Chemist-Analyst **41**, 76 (1952). — Kinnunen, J., u. B. Wennerstrand: Chemist-Analyst **42**, 80 (1953); vgl. diese Z. **143**, 212, 213 (1954). H. Freytag

Zur Bestimmung von Wolfram in Wolframerzen (66—74% WO_3) reduziert L. Perrier[1] die schwefelsaure Probelösung bei Gegenwart von Phosphorsäure mit Zinkamalgam und titriert das Reduktionsprodukt, welches die Zusammensetzung $WO_{1,7}$ hat, mit Permanganat. Die Analyse kann in 4 Std durchgeführt werden; Molybdän, Vanadium und ähnliche Metalle stören. — *Ausführung.* Man schmelzt 2,5 -3 g der Probe 1 Std mit 12 g Natriumkaliumcarbonat im Platintiegel, nimmt nach dem Erkalten mit höchstens 150 ml Wasser auf und fällt das Mangan mit Wasserstoffperoxyd. Dann filtriert man in einen 250 ml-Meßkolben, wäscht mit etwa 100 ml Wasser, füllt das Filtrat, welches farblos sein muß, zur Marke auf, neutralisiert 50 ml davon mit Schwefelsäure (1:2) gegen Methylorange und gibt 5 ml Phosphorsäure (D 1,71) und 10 ml Schwefelsäure (1:2) hinzu. Diese Lösung bringt man in einen Reduktor, der mit amalgamiertem Zinkpulver gefüllt ist. Nach 30 min läßt man die zunächst blaue, dann braun werdende Lösung in eine Mischung aus 40 ml 10%iger Eisenammoniumalaunlösung und 4 ml Phosphorsäure (D 1,71) fließen, wäscht 2mal mit 1 n Schwefelsäure und 1mal mit Wasser und titriert mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung.

[1] Bull. Soc. chim. France **1959**, 177. Comp. ind. des métaux électroniques, Saint Pierre-de-Rumilly, Haute Savoie (Frankreich). G. Denk

Die polarographische Bestimmung von Zink neben Nickel und Kobalt in Eisenerzen gelingt nach Y. Miura[1] in einer Lösung, die 1 m an Essigsäure, 1 m an Ammoniumacetat sowie 0,03 n an Natriumrhodanid ist und 0,003% Gelatine enthält. Aus der Lösung der Probe in Salzsäure und Salpetersäure wird der größere Teil des Eisens mit Äther extrahiert. Liegt der Zinkgehalt über 1%, so kann die Ätherextraktion unterbleiben, da bis zu 50 mg Eisen die polarographische Bestimmung des Zinks nicht stören. - Die Analyse kann in 45 min durchgeführt werden, die Ergebnisse stimmen mit denen chemischer Verfahren gut überein.

[1] Jap. Analyst **8**, 5—9 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Yawata Iron and Steel Co., Ltd. (Japan). G. Denk

Eisen(III)-chlorid läßt sich nach T. Fujinuki[1] aus Lösungen, die Al, Co, Zn, Mn, Ti u. a. Metalle enthalten, mit Äthylacetat extrahieren. Die Lösung, die Schwefelsäure, Perchlorsäure und geringe Mengen Phosphorsäure und Salpetersäure enthalten kann, wird mit so viel Salzsäure versetzt, daß sie daran 6 n ist. Anschließend wird 5 sec gerührt. Nach 5—10 min kann dann das Eisen abgetrennt werden. Das Verfahren ist zur Analyse von *Eisenerzen* und *Stählen* ausgearbeitet worden; es eignet sich auch als Feldmethode.

[1] Jap. Analyst 8, 34—39 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Geol. Survey (Japan). G. Denk

Magnesium in metallurgischen Schlacken bestimmen J. Coulombeau und M. Maire[1] flammenphotometrisch mit dem Beckman-Flammenphotometer, Modell DU, in der Acetylen-Sauerstoff-Flamme. Die Schlacken werden in üblicher Weise gelöst bzw. aufgeschlossen; nur die Kieselsäure wird abgeschieden, der Einfluß der übrigen Begleitelemente auf das Magnesium wird in den Eichkurven berücksichtigt. Die registrierten Spektrogramme für Magnesium und den Flammenuntergrund sind im Original abgebildet. Verff. führen auf Grund dieser genauen Spektrenaufklärung für jede Analyse 4 Messungen durch: Die Emission der Analysenlösung wird bei 2852 Å (Mg-Linie) und 2843 Å (Untergrund, flammen- und lösungsbedingt) gemessen; an den gleichen Stellen wird die Emission von dest. Wasser gemessen. Auf diese Weise wird der echte Untergrund im Spektrum ermittelt. In Tabellen und Kurven wird der *Einfluß von Phosphor und Calcium* auf die Magnesiumwerte mitgeteilt. Steigende Calciumgehalte erhöhen scheinbar den Magnesiumgehalt; Phosphor ruft eine Magnesiumdepression hervor.

[1] Chim. analytique **41**, 3—11 (1959). S. Eckhard

Über die polarographische Indiumbestimmung in Konzentraten und Zwischenprodukten der industriellen Gewinnung berichten A. T. Nižnik und I. S. Čaus[1]. Zur Beseitigung der störenden Elemente wird die Sulfatlösung, die 20% freie Schwefelsäure oder die äquivalente Menge anderer Sulfate enthält, bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinkamalgam geschüttelt[2]. Dabei bleibt das Indium, auch wenn es nur in hundertstel Prozent anwesend ist, quantitativ in wäßriger Lösung. Zur so gereinigten Lösung fügt man ~10% NaCl (gerechnet auf das Gewicht der Lösung) hinzu und bestimmt das Indium polarographisch. Bei der Amalgammethode lösen sich Elemente wie Cd, Sn, Tl und Cu im Quecksilber auf, andere dagegen (As, Sb, Bi, Se, Te) scheiden sich elementar ab oder werden zu niedrigeren Oxydationsstufen reduziert (Fe^{3+}, V^{5+}, Cr^{6+}, Ti^{4+}), was wiederum ein einwandfreies Polarographieren des Indiums gestattet.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 37—40 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. anorg. Chem. Akad. Wiss. Ukr.SSR, Kijev. — [2] Musyka, I. D.: Ž. obšč. Chim. **23**, 918 (1953). O. Gautsch

Zur polarographischen Bestimmung von Germanium in Aschen, Flugstaub, Industriedestillaten, Sphaleriten und Fahlerzen verwenden Z. Šulcek und J. Gottfried[1] die Destillation des Germaniums als Chlorid und die Polarographie in Carbonatlösung mit Zusatz von ÄDTA. — *Vorschriften.* 0,5 g fein pulverisierte *Gaswerk-Flugasche* werden mit 5 g Ätznatron und etwas Natriumperoxyd im Nickeltiegel geschmolzen (5—10 min bei Rotglut), die erkaltete Schmelze wird mit 20 ml siedendem Wasser ausgelaugt, nach weiterem Erhitzen auf dem Sandbad wird die Lösung in einen Destillierkolben gespült. Man neutralisiert mit Schwefelsäure, dann wird mit dem gleichen Volumen (etwa 35 ml) konz. Salzsäure vermischt, so daß ein azeotropes Gemisch entsteht. 30 ml (= 42—45%) werden abdestilliert und unter intensiver Kühlung mit konz. Natronlauge zu 50 ml aufgefüllt. Zur Polarographie wird

eine Probe von 5—20 ml mit Natronlauge gegen Methylrot neutralisiert, mit verdünnter Schwefelsäure mäßig angesäuert, mit 10 ml 2 m Natriumcarbonatlösung, 5 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung und 0,5—1,0 ml 0,05%iger Gelatinelösung versetzt und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Nach Begasen mit Stickstoff wird von —1,0 V an polarographiert. Verglichen wird mit einer zweiten Probe mit bekannter Germaniumzugabe. Der Ge-Gehalt der Asche muß über 0,009% liegen. Wird von einer Einwaage von 2 g ausgehend zuvor noch mit Schwefel- und Fluorwasserstoffsäure abgedampft, also von Kieselsäure befreit, so sind noch 0,002% nachweisbar. — Zur Analyse von *Fahlerzen und Sphaleriten* werden 2—5 g mit 10 bis 30 ml Salpetersäure (1:1) zerlegt, 2mal mit Schwefelsäure abgeraucht und die Sulfate in Wasser aufgenommen, mit Natronlauge neutralisiert und nach Zugabe von Salzsäure destilliert. Nach Auffüllen mit konz. Natronlauge auf 50 ml werden 20 ml nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit 3 ml 2 m Natriumcarbonatlösung, 0,5 1,0 ml 1%iger Stärkelösung und so viel 0,1 n Jodlösung versetzt, bis Arsen oxydiert ist (Blaufärbung). Es erfolgt dann Zugabe von 7 ml der Natriumcarbonatlösung, 0,5 ml 0,05%iger Gelatinelösung und 5 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung und Auffüllen auf 50 ml. Nach Stickstoffbehandlung wird polarographiert. — *Industriedestillate* werden nach Ansäuern mit Schwefelsäure ebenso polarographiert. Verglichen wird stets mit Proben mit bekanntem Ge-Zusatz.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 1515—1522 (1958); Chem. Listy **51**, 2010 (1957). Geol. Zentralinst. Prag u. Forsch.-Inst. anorg. Chem., Ústí n/L. (ČSR). K. Cruse

Über eine spektrometrische Bestimmung von SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, Fe_2O_3, TiO_2 und Na_2O in oxydischen Materialien berichten C. Matsumoto und F. Matsuda[1]. Man verwendet als Elektroden Preßlinge des vorher aufgeschlossenen Materials. Die Verff. benutzen ein ARL-Industrial Research-Quantometer und zur Anregung eine Multisource-Entladung mit C = 2 μF, L = 50 mH und R = 0,4 Ω. Gemessen werden die Intensitäten der Linien SiI 2516, AlI 3082, ZrI 3345, FeII 2714, TiII 3349 und NaI 5890 und als gemeinsame Referenzlinie LiI 4972. Die erreichbaren Standardabweichungen liegen zwischen 2 und 5% relativ. Die Verff. gehen besonders auf die Einflüsse der Elektrodenvorbereitung ein und untersuchen, wie sich verschiedene Preßdrucke, Preßzeiten und Mischzeiten auswirken.

[1] Jap. Analyst **7**, 751—757 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Ind. Res. Inst. Osaka Pref. und Res. Lab. of Asahi Glass Co, Ltd. (Japan).
F. Rosendahl

Für die Schnellanalyse von Klinker und Portlandzement empfiehlt G. N. Babačev[1] folgenden *Arbeitsgang*: Etwa 0,5 g der Probe werden in einem Becherglas mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet und dann mit 20—30 ml Salzsäure (D 1,19) 5—6 min gekocht. Nach Abkühlen auf (70 ± 5° C) werden unter beständigem Rühren 3—4 ml einer auf 70° C erwärmten 2%igen Gelatinelösung zugesetzt. Man beläßt die Lösung 10 min bei 70° C auf dem Wasserbad und filtriert dann durch ein Weißbandfilter. Nach Auswaschen und Trocknen glüht man bei 1000° C und wägt aus (SiO_2). Für genauere Bestimmungen raucht man mit Flußsäure ab, wägt zurück, nimmt den Rückstand mit Salzsäure auf und vereinigt ihn mit der filtrierten Lösung. Das Filtrat der SiO_2-Bestimmung wird auf 60—70° C erhitzt und mit Ammoniak gegen Lackmus neutralisiert. Der Niederschlag wird ausgewaschen und mit Salzsäure (1:2) gelöst. Diese Lösung wird zur *Aluminiumbestimmung* mit 20%iger carbonatfreier Natronlauge gegen Kongorot neutralisiert und mit 20—30 ml einer 20%igen Seignettesalzlösung versetzt. Man fügt 5 bis 6 Tr. Phenolphthaleinlösung zu und neutralisiert mit 0,1 n Natronlauge bis zur

schwachen Rotfärbung, die man durch 1 Tr. 0,1 n Salzsäure wieder beseitigt. Zur neutralen Lösung gibt man 1 ml 30%iger Kaliumfluoridlösung und titriert mit 0,1 n Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Dies wiederholt man so oft, bis bei erneuter Fluoridzugabe keine Rotfärbung auftritt. *Eisen* und *Titan* werden getrennt bestimmt: 0,5—1 g der Probe werden in 30—40 ml Salzsäure unter Zugabe von 1—2 ml verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt. Zur Eisenbestimmung werden von der Auffüllung 100 ml abgenommen und mit Ammoniak bis zum Auftreten eines Niederschlages versetzt, welcher mit 1 Tr. Salzsäure wieder gelöst wird. Nach Einstellen auf p_H 1—2 wird auf 50° C erwärmt, mit 0,5—1 ml 10%iger alkoholischer Salicylsäure versetzt und mit 0,05 n ÄDTA (Di-Natriumsalz)-Lösung unter ständigem Rühren bis zum Farbumschlag Blauviolett/Gelbgrün titriert (1 ml 0,05 n ÄDTA-Lösung ≙ 0,003992 g Fe_2O_3). Zur Bestimmung von *Titan* werden 100 ml der Auffüllung ebenso behandelt, aber vor Beginn der Titration wird mit 1 Tr. Wasserstoffperoxyd versetzt, wobei die blauviolette Farbe nach Rot umschlägt. Dann wird ebenfalls mit 0,05 n ÄDTA-Lösung titriert. Die Differenz zwischen beiden Titrationen entspricht dem Titangehalt (1 ml 0,05 n ÄDTA-Lösung entspricht 0,003995 g TiO_2). Zur Bestimmung von *Calcium* und *Magnesium* wird das Filtrat des Aluminiumniederschlags mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt. Zur Calciumbestimmung werden hiervon 50 ml durch Zugabe von 20%iger Natronlauge auf p_H 12 gebracht, mit Murexid (+ Natriumchlorid) versetzt und unter stetem Rühren mit 0,05 n ÄDTA-Lösung titriert (1 ml 0,05 n ÄDTA ≙ 0,00280 g CaO). Zur Magnesiumbestimmung werden 50 ml dieser Auffüllung mit 10 ml Ammoniak/Ammoniumchloridpuffer und Eriochromschwarz T (+ Natriumchlorid oder in Lösung) versetzt und unter stetem Rühren mit 0,05 n ÄDTA-Lösung titriert. Die Differenz zwischen beiden Titrationen entspricht dem Magnesiumgehalt (1 ml 0,05 n ÄDTA-Lösung ≙ 0,0020 g MgO). — Die *Alkalimetalle* werden nach Abrauchen mit Flußsäure-Schwefelsäure flammenphotometrisch bestimmt. Beim Erhitzen der Probe im Marsofen auf 1200—1300° C entweicht der gesamte *Schwefel* als SO_2 und kann mit 0,01 n Jodlösung titriert werden. Zur Bestimmung des *Calciumsulfat*gehaltes werden 0,5 –1,0 g der Probe 2mal mit 50 ml Wasser ausgezogen. Die filtrierte Lösung wird auf eine Wofatitsäule gegeben. Mit Wasser wird ausgewaschen und das Eluat mit 0,1 n Natronlauge titriert (1 ml 0,1 n NaOH ≙ 0,0068 g Calciumsulfat oder 0,0040 g SO_3). Zur Bestimmung des Gehaltes an *freiem Calciumoxyd* wird 1 g der Probe mit 6 ml Äthylacetat, 40 ml Isobutanol und 10—15 ml Diäthyläther 1 Std am Rückfluß gekocht. Man filtriert und wäscht den Rückstand 3—4 mal mit Äthylacetat: Isobutanol (3:20). Das Filtrat und die Auszüge werden vereinigt und mit 20 ml 1%iger Salzsäure 3mal extrahiert. Der salzsaure Extrakt wird mit Natronlauge auf p_H 12 gebracht und nach Zugabe von Murexid mit ÄDTA titriert.

[1] Ž. anal. Chem. **13**, 716—718 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Sofia (Bulgarien). H. Wunderlich

Über die Möglichkeit der Wasserbestimmung in Silicatgläsern mittels IR-Spektroskopie berichtet H. Scholze[1]. In Silicatgläsern können je nach der Zusammensetzung bis zu 3 OH-Banden auftreten, die bei 2,75—2,95, 3,35—3,85 und 4,25 μ liegen. Im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen[2] werden vom Verf. alle 3 Banden OH-Gruppen und nicht der CO_3^{2-}- (3,5 μ) bzw. CO_2-Gruppe (4,25 μ) zugeordnet. Auf Grund dieser Zuordnung ist für eine quantitative Wasserbestimmung die Berücksichtigung aller Banden notwendig. Da aber bei den üblichen Wassergehalten einer Glassorte das Verhältnis der Banden konstant ist, berechnet man einmal aus den Einzelbanden, von denen die molaren Extinktionskoeffizienten bekannt sind, die Wasserkonzentration, setzt diesen Wert in das Lambert-Beersche

Gesetz ein und erhält so einen praktischen Extinktionskoeffizienten für nur eine Bande. So ergibt sich für einfache Natronkalkgläser ein „praktischer molarer" Extinktionskoeffizient von 41 ($l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) für die Bande 2,85 μ. Es können so Wassergehalte von 0,02—0,06 Gew-% bestimmt werden. Verwendet wurden geschliffene und polierte Glasplättchen von 0,1 cm Dicke.

[1] Glastechn. Ber. **32**, 81—88 (1959). Max-Planck-Inst. f. Silicatforschg., Würzburg. — [2] Florence, J. M., C. C. Allshouse, F. W. Glace u. C. H. Hahner: J. Res. nat. Bur. Standards **45**, 121 (1950). H. Specker

Zur schnellen Mikrobestimmung von Natrium, Kalium und Lithium in Gläsern verwenden A. J. Hegedüs und M. Dvorszky[1] ein Zeiß-Flammenphotometer Modell III mit Jenaer Interferenzfiltern SIF 589a, SIF 768a bzw. SIF 670a. In einem Sinterkorundmörser werden 1—2 g der Glasprobe fein zerrieben. 20—50 mg davon werden in eine Platindampfschale eingewogen, mit 1 ml konz. Flußsäure versetzt und unter einer Infrarotlampe nahezu eingedampft. Nach Zugabe von 10 Tr. konz. Salpetersäure wird vollständig eingetrocknet, der Rückstand mit 2 ml 10%iger Salpetersäure aufgenommen und zur Einstellung geeigneter Konzentrationen auf 50—250 ml verdünnt. Die so erhaltenen Lösungen werden schließlich flammenphotometrisch untersucht.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 160—161. Forsch.-Inst. f. d. nachrichtentechn. Ind., Tungsram, Budapest (Ungarn). F. Rosendahl

Um bei der flammenphotometrischen Natrium- und Kaliumanalyse in Gläsern eine hinreichende Genauigkeit (0,5% relativ) zu erreichen, untersuchen F. Hegemann, W. Schmidt und W. Hert[1] den *Störeinfluß von Aluminium, Eisen, Lithium, Magnesium und der Wasserstoffionenkonzentration.* Dazu schließen sie die Gläser mit Flußsäure/Oxalsäure auf und messen mit einem Zeiß PMQ II-Spektralphotometer mit Flammenzusatz bei einer Spaltbreite von 0,1 mm die Natriumlinie 589,3 mμ und mit 0,3 mm Spaltbreite die Kaliumlinie 766,5 mμ. Die benutzte Knallgasflamme wird mit 0,3 atü Sauerstoff- und 200 mm WS Wasserstoffdruck betrieben. Die Verff. kommen zu dem Schluß, daß durch Zugabe von 10 ml einer 5%igen Bariumchloridlösung mit 0,24 Mol/l Salzsäure auf 100 ml Probenlösung und 10 ml 5%ige Aluminiumchloridlösung/100 ml Probenlösung alle Einflüsse in den interessierenden Konzentrationsbereichen sich verringern und nur noch Abweichungen innerhalb der erforderlichen Genauigkeitstoleranz auftreten. Die Wasserstoffionenkonzentration muß in Proben- und Eichlösung genau eingehalten werden. Außerdem berichten die Verff. über einen Versuch, durch Anlegen einer Spannung von 6 kV zwischen Brennerrohr und 5 mm seitlich der Flamme angebrachten Elektroden den Einfluß von Aluminium und Calcium auf die Natriumbestimmung zu verringern.

[1] Glastechn. Ber. **32**, 15—19 (1959). Staatl. Forsch.-Inst. f. angew. Mineralogie, Regensburg bei der Techn. Hochsch. München. F. Rosendahl

Zur Analyse von technisch hergestelltem Alkalifluorid, Natriumsilicofluorid, saurem Ammoniumfluorid, Kryolith und Aluminiumfluorid verwenden Z. Sosin, J. Zaremba und W. Augustyn[1] bekannte Verfahren, die passend modifiziert werden. *Natrium* ermittelt man in bekannter Weise flammenphotometrisch. *Geringe Bleimengen* in Kryolith sind polarographisch bestimmbar und *Kieselsäure* wird photocolorimetrisch als Molybdatkomplex bestimmt unter gleichzeitiger Bindung des Fluors als wenig dissoziierter Borsäurekomplex. — *Zur Fluorbestimmung in Natrium-, Kaliumfluorid und Natriumfluorosilicat* dient das Titrationsverfahren mit Kaliumaluminiumsulfatlösung von B. Schliebs[2] mit

kleinen Abänderungen. Die Fluoridlösung wird mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert. Man fügt noch 1 Tr. Lauge als Überschuß zu, erhitzt zum Sieden, gibt einige Tropfen Mischindicatorlösung (100 mg Methylrot + 50 mg Methylenblau in 100 ml Äthanol gelöst) hinzu und titriert mit 0,5 n Kaliumaluminiumsulfatlösung [39,5315 g $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ im Liter] bis zur Violettfärbung. Man fügt dann weitere 2 Tr. Indicatorlösung zu, erhitzt nochmals zum Sieden und beendet die Titration. 1 ml 0,5 n Alaunlösung (die, wie eben beschrieben, gegen Natriumfluoridlösung eingestellt wird) entspricht 0,0095 g F. — Die *Bestimmung von Aluminium in Kryolith und Aluminiumfluorid* erfolgt komplexometrisch. 0,5 g Kryolith schließt man in der Pt-Schale mit 0,5 g Borsäure, 5 ml konz. Salzsäure und 1 ml konz. Schwefelsäure auf und verdampft auf dem Sandbad zur Trockne. Den Rückstand löst man mit einigen Millilitern Salzsäure unter Erwärmen und verdünnt nach dem Auskühlen im Meßkolben auf 250 ml. Den Aufschluß von Aluminiumfluorid nimmt man mit 40%iger Flußsäure und konz. Schwefelsäure (0,5 g Einwaage + je 1 ml Säuren) auf dem Sandbad im Pt-Tiegel vor. Man bringt zur Trockne, schmelzt den Rückstand mit 6 g Kaliumhydrogensulfat, löst die Schmelze in Wasser und Salzsäure und füllt auf 250 ml auf. 50 ml der auf die eine oder andere Art gewonnenen Lösung titriert man in bekannter Art mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bzw. 0,05 m Zinksulfatlösung. 1 ml 0,02 m ÄDTA-Lösung entspricht 0,0005396 g Al. — *Bestimmung des sauren und neutralen Ammoniumfluorids.* 10 g Ammoniumhydrogenfluorid löst man in 500 ml und gießt sofort in ein Vinidur-Gefäß. 25 ml dieser Stammlösung bringt man in einen Kolben, in dem sich 15 ml einer 10%igen wäßrigen Calciumchloridlösung (zur Ausfällung des Fluorids) befinden und titriert mit 0,5 n Natronlauge gegen Bromkresolrot (0,1%ige Lösung in 20 Vol-%igem Alkohol) bis zum Umschlag von Gelb nach Violett. Zur Bestimmung des Gesamtfluorids pipettiert man 25 ml der Stammlösung in 35 ml 0,5 n Natronlauge. Man verschließt den Kolben mit einem Bunsenventil und erhitzt so lange, bis sich die Flüssigkeitsmenge auf ein Drittel des Volumens vermindert hat. Nach dem Auskühlen titriert man den Laugenüberschuß mit 0,5 n Salzsäure gegen Phenolphthalein zurück. Das Resultat errechnet sich, bei Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse aus: $\%\ NH_4HF_2 = 57 \cdot V/G$, worin V die verbrauchte Anzahl Milliliter 0,5 n Lauge und G die Einwaage bedeuten (1 ml 0,5 n NaOH entspricht 0,0285 g NH_4HF_2). Die Gesamtmenge an Fluorid ergibt sich aus: Gesamt-F $\% = 19\,(V - V_1)/G$. Darin bedeuten V die zugesetzten Milliliter 0,5 n Natronlauge, V_1 die zur Titration verbrauchten Milliliter 0,5 n Salzsäure. 1 ml 0,5 n NaOH entspricht 0,0095 g F.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 871—882 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. anorg. Chem. Gliwice (Gleiwitz). — [2] Diese Z. **150**, 321 (1956). — Vgl. auch A. Kurtenacker u. W. Jurenka: diese Z. **110**, 216 (1930). H. Freytag

Zur spektralanalytischen Bestimmung von Lithiumspuren in Calciumhydroxyd messen S. Skalska und S. Held[1] die Emission im Wechselstrombogen (Intensität 10 A) in Gegenwart von Kalium als innerem Standard. Es wird mit einem Quarzspektrograph von hoher Dispersion gearbeitet. Die zu untersuchende Probe oder der Standard werden in Mengen von 0,1 g in die hohle, untere Kohleelektrode (6 mm ⌀) eingebracht. Die obere, ebenfalls aus Kohle bestehende Elektrode (5 mm ⌀) befindet sich in einem Abstand von 4 mm. Die gemessenen analytischen Linien sind für Li 6707,8 Å und für K 6938,98 Å; nach 1 min langer Exposition löschen beide Linien aus und die bisher unterdrückte Linie Ca 6717,7 Å beginnt an Intensität zuzunehmen. — *Ausführung.* Als Trägersubstanz dient lithiumfreies Calciumhydroxyd. Etwa 1 g davon wird in einer Platinschale in 15 ml verdünnter Salzsäure (1:1) gelöst; zur Lösung wird so viel LiCl-Standardlösung gegeben, daß

schließlich eine Konzentrationsreihe von 1—6 μg Li/g $Ca(OH)_2$ erhalten wird; es folgt ein Zusatz von so viel 2%iger KCl-Lösung, daß in allen Fällen die Partialkonzentration von 0,15 g KCl/g $Ca(OH)_2$ erreicht wird. Hierauf dampft man ein, gibt zum noch feuchten Rest 25 ml verdünnter Schwefelsäure (1:10), bringt zur Trockne, glüht kurze Zeit auf einem Gasbrenner und zerreibt das gewonnene Material in einer Achatschale. — Die zu untersuchende Probe mischt man im Verhältnis 1:1 mit der Trägersubstanz und verarbeitet in der angeführten Weise weiter. Zur Messung werden die Emissionen von Li und K getrennt aufgenommen; außerdem wird der Hintergrund im Bereich der kürzeren Wellen gemessen. Nach Eliminierung des Hintergrundes wird für die Abhängigkeit „Emissionsintensität Li/Emissionsintensität K-Konzentration beider Stoffe in der Standardprobe" die Arbeitskurve aufgestellt. Auf Grund dieser Kurve kann man visuell bis 0,1 μg Li/g $Ca(OH)_2$, mikrophotometrisch bis 0,5 μg Li/g $Ca(OH)_2$ nachweisen; die quantitative Bestimmung kann innerhalb 5—10 Messungen für wenige Mikrogramme Li/g Calciumhydroxyd mit ± 5%igem relativem Fehler vorgenommen werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 149—159 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. Chem., Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Die Methoden der volumetrischen und flammenphotometrischen Bestimmung von Kaliumsalzen wurden im Hinblick auf ihre Eignung zur Analyse von Flotations- und Nachflotationslaugen bzw. Salzlösungen von Z. Sosin und J. Zaremba[1] einer Überprüfung unterzogen. — *Volumetrische Bestimmung als Hydrogentartrat.* Ihre Durchführung erfolgt in Anlehnung an die Vorschläge von A. F. Niewińsz und I. K. Ozoł[2]. Sie erweist sich auch als rascher als die gravimetrische Methode mit Perchlorat. Man löst eine 0,03—0,015 g Kalium entsprechende Salzmenge (etwa 5 mg K/ml) in Wasser und neutralisiert mit 0,1 n Natronlauge oder Salzsäure gegen eine 0,1%ige wäßrige Lösung von Methylorange. Hierauf fügt man Methylalkohol bis zu 50% zu und vermischt mit einem Glasstab. Allmählich läßt man aus einer Bürette 10—40 ml (je nach zu erwartendem Kaliumgehalt) Weinsäurelösung (20 g Weinsäure in 500 ml + 8 g frisch dest. Anilin, mit Methylalkohol auf 1 l ergänzt) zufließen. Man verrührt noch einige Minuten und filtriert nach 2 Std. Den Niederschlag wäscht man mehrmals mit Methanol. Dann bringt man Filter und Niederschlag in ein Becherglas, fügt 50 ml Wasser hinzu und erhitzt zum Kochen. Man titriert mit 0,1 n Natronlauge (1 ml = 0,00391 g Kalium) gegen Phenolphthalein. Die Ergebnisse zeigten Abweichungen von $+0.24$ bis $-0{,}46$%. Genügend genau läßt sich Kalium noch in Zehntelprozentmengen neben der etwa 20fachen Menge Magnesium bestimmen. Neben der 200fachen Menge Magnesium sind reproduzierbare Kaliumwerte nicht mehr zu erhalten. — Zur Analyse von Gangart, Flotationslaugen, Flotationskonzentraten und Nachflotationsabfällen bewährt sich die *Flammenphotometrie* ausgezeichnet.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 883—888 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. anorg. Chem., Gliwice (Polen). — [2] Ž. anal. Chim. **8**, 1 (1953). H. Freytag

Zur spektralanalytischen Bestimmung von Hafnium in Zirkoniumdioxyd trägt G. I. Kibisov[1] eine Suspension der Probe in Glycerin auf die Elektrode auf. Dort bildet sich nach Verdampfen des Glycerins eine festanhängende dünne Schicht, welche dann abgefunkt werden kann. — *Arbeitsvorschrift. a) Für Gehalte von etwa 0,005—0,1%.* 50 mg der Probe werden mit 1 ml Glycerin 4 min im Mörser innig verrieben. In die untere Kohlenelektrode wird eine konische Vertiefung (1,5 mm) gebohrt, während die obere Elektrode konisch zugespitzt ist (Elektrodenabstand 3,5 mm). Vor Aufgabe der Suspension läßt man den Wechselstrombogen bei geschlossenem Spalt 10 sec zwischen den Elektroden übergehen und gibt dann sofort

auf die untere Elektrode 1 Tr. der Suspension. Das Glycerin verdampft und die sich bildende, fest anhaftende Probeschicht wird dann 10 sec bei einer Stromstärke von 20 A abgefunkt. Dann gibt man wieder 1 Tr. der Suspension auf die Elektrode usw. Insgesamt werden 4 Tr. je 10 sec abgefunkt. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichgeraden auf Grund der Schwärzung der Linien Hf 2940,77 und Zr 2942,3 Å. — *b) Für Gehalte von etwa 0,1—3%.* 1 Tr. der Suspension wird auf die Oberfläche der kalten Elektrode gebracht und über einer Heizplatte scharf getrocknet, bis keine Glycerindämpfe mehr entweichen. Bei einem Elektrodenabstand von 3,5 mm und einer Stromstärke von 6 A wird dann 30 sec belichtet. Die Auswertung mit Hilfe einer zweiten Eichgeraden erfolgt auf Grund der Schwärzung der Linien Hf 2641,4 und Zr 2619,2 Å. Für Konzentrationen von 0,2 bis 3% Hf beträgt der Fehler etwa 2,1%, für 0,005—0,007% Hf etwa 19%.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 653—656 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Inst. angew. Chem., Leningrad (UdSSR). H. Wunderlich

Bei der Quecksilberbestimmung in Holzkohle, die mit Quecksilber(II)-chlorid aktiviert ist, gibt nach den Untersuchungen von J. Lacy[1] die Goldamalgam-Methode von A. Eschka[2] infolge von Quecksilberdampfverlusten keine übereinstimmenden Ergebnisse. Zur Ausschaltung der Schwierigkeiten wird eine einfache, geschlossene Quarzapparatur (Abbildung im Original) entwickelt. Sie wird mit reinem $HgCl_2$ und Gemischen aus Holzkohle mit $HgCl_2$ getestet. Die Ergebnisse sind einwandfrei. — *Arbeitsweise.* Die Probe mit nicht mehr als 70 mg Quecksilber wird in dem Quarzkölbchen von etwa 15 ml Inhalt mit 1 g feinem Eisenpulver (100 mesh) gemischt und mit einer dünnen Schicht (3 mm) Zinkoxyd abgedeckt. Der gewogene Quarzaufsatz, der zum Auffangen des Quecksilbers 5—6 cm hoch 5—6 g Gold in Form von Blättchen (3×25 mm, 0,025 mm dick) enthält und sorgfältig mit Aceton gereinigt ist, wird aufgesteckt. Man heizt langsam an und hält etwa 20 min bei schwacher Rotglut. Eine Asbestplatte schützt den Aufsatz vor zu starker Erwärmung. Nach dem Abkühlen wird erneut mit Aceton gespült, getrocknet und gewogen. Die Ergebnisse sind gut. Bei einer Probe mit 3% Hg beträgt die Standardabweichung 0,06%. Kleine Mengen Verunreinigung (Na_2S u. a.) haben keinen Einfluß. Die Regeneration erfolgt durch Erhitzen mit der Bunsenflamme unter Durchleiten von Luft.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 195—197 (1959). Afric. Explosives and Chem. Ind. Ltd., P. O. Northrand, Transvaal (Südafrika). — [2] Dinglers Polytechn. J. **204**, 47 (1872). E. Bankmann

Den Borgehalt von aschearmen Graphiten (Verwendung als Moderatormaterial) bestimmen O. Hauser und W. Körber[1] durch Colorimetrie der mit *Chinalizarin* entstehenden Blaufärbung. — *Arbeitsweise.* Je nach Borgehalt werden 5—50 g fein (nicht staubfein) gemahlener Graphit in einen Silbertiegel eingewogen und in einer zweiteiligen Quarzapparatur (Skizze im Original) im schwachen Sauerstoffstrom bei 700—800° C in 2—4 Std je nach Menge verascht. Borverluste werden durch vorherige Zugabe von 2—5 ml gesätt. Calcium-D-saccharatlösung vermieden. In dem austretenden CO_2-O_2-Gasgemisch konnte Bor nicht nachgewiesen werden. Die Apparatur wird nach der Verbrennung mit ganz schwach schwefelsaurem Wasser so ausgespült, daß das Endvolumen ein Vielfaches von 1,8 ml beträgt. Dazu gibt man das entsprechende Vielfache von 13,85 ml der roten Farbstofflösung (95%ige Schwefelsäure mit einem Chinalizaringehalt von $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ %). Nach dem Durchmischen überführt man in einen trockenen Quarzkolben und läßt zur vollen Farbentwicklung zweckmäßig über Nacht stehen. Da das Reagens durch Oxydationsmittel angegriffen wird, setzt man einige Kristalle Hydrazinsulfat zu.

Möglicherweise noch vorhandene, geringfügige Unterschiede der Säurekonzentration in Meß- und Vergleichslösung lassen sich durch Verdünnen der Meßlösung mit der Vergleichslösung weitgehend ausgleichen. Gemessen wird gegen eine auf gleiche Weise bereitete Blindlösung in 2 cm-Quarzstöpselküvetten bei 20 ± 0,5° C mit dem Kompensationscolorimeter nach HAVEMANN (2 Selenphotozellen und Lichtmarkengalvanometer) und dem Interferenzfilter 620 mμ. Die Eichkurve wird unter denselben Bedingungen mit Borsäure bzw. Natriumtetraboratlösungen erhalten. Das Verfahren ist für Bor spezifisch. Bis 0,1 ppm Bor sind quantitativ bestimmbar und 0,01 ppm Bor noch nachzuweisen. Die Ergebnisse an 2 Elektrographiten sind angegeben. Die relative Standardabweichung beträgt ± 2,5%. Abschließend diskutieren die Verff. kurz die Frage, in welcher Form das Bor im Graphit vorliegt. Borcarbid wird mit der beschriebenen Methode vermutlich nicht restlos erfaßt.

[1] Kernenergie **2**, 117—120 (1959). Zentralinst. Kernphysik, Dresden.

E. BANKMANN

Zur raschen und genauen Bestimmung von Silicium in Silicaten empfehlen A. RINGBOM, P. E. AHLERS und S. SIITONEN[1] eine photometrische Methode, die auf der gelben Farbe der α-Silicomolybdänsäure beruht. — *Arbeitsweise.* 100 bis 300 mg der Probe mit etwa 20—70% SiO_2 werden in einen Nickeltiegel eingebracht, der 10 g geschmolzenes Ätznatron enthält. Man erhitzt 5—10 min, löst die abgekühlte Schmelze in einer Plastikschale mit Wasser unter Zugabe von 40 ml 0,05 m Na_2-ÄDTA-Lösung, spült die Lösung in eine Plastikflasche und verdünnt mit Wasser auf ein Gewicht von 509,4 g (das entspricht 500,0 ml bei 20° C). Zur Farbreaktion wird ein aliquoter Teil (10—25 ml) der erhaltenen Lösung in einem 50 ml-Meßkolben mit 10 ml Pufferlösung (ein Gemisch aus 2 m Monochloressigsäure und 2 m Ammoniummonochloracetatlösung; die Zusammensetzung der Pufferlösung richtet sich nach der Alkalität der zu untersuchenden Lösung) und 10 ml Ammoniummolybdatlösung [35,3 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$/l] versetzt. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches muß jetzt zwischen 3,0 und 3,7 liegen. Man erhitzt 5—10 min im kochenden Wasserbad, kühlt auf Raumtemperatur ab, füllt mit Wasser zur Marke auf und mißt die Extinktion der erhaltenen Farblösung bei 390 mμ. Das Instrument wird vorher mit einer Vergleichslösung auf 100% Durchlässigkeit eingestellt (die Vergleichslösung wird in der beschriebenen Weise hergestellt, sie enthält jedoch keine Ammoniummolybdatlösung und braucht nicht erhitzt zu werden). Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Die Extinktion A muß bei konstanter Temperatur (20° C) bestimmt werden, andernfalls ist eine Korrektur erforderlich: $\Delta A - (20 - t) \cdot 0{,}004$ Å. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 78—83 (1959). Åbo Akademi, Åbo (Finnland).

K. MACHNER

Eine Schnellmethode zur Analyse von Siliciumcarbid beschreiben T. JA. KOSOLAPOVA und E. E. KOTLJAR[1]. Es werden freier Kohlenstoff und freies Silicium, Siliciumcarbid und Eisen bestimmt. Der Kohlenstoff wird verbrannt, freies Silicium sowie Kieselsäure werden gemeinsam als SiF_4 verjagt und der Gehalt an freiem Si wird in einer anderen Probe gesondert bestimmt. — *Analysengang.* Die Probe wird fein gepulvert, durch ein 270-Maschensieb abgesiebt und davon 0,4 g in einem Platintiegel bei 800—900° C 20—40 min bis zur Gewichtskonstanz im Muffelofen geglüht. Der Gehalt an freiem C ergibt sich direkt aus dem Gewichtsverlust. (Das freie Silicium wird dabei praktisch nicht oxydiert.) Der Rückstand wird in einer Platinschale mit 5 ml 1:1 verd. Salpetersäure, 10 ml konz. Flußsäure und 5 ml konz. Schwefelsäure abgeraucht und bis zur Gewichtskonstanz

bei 800—850° C geglüht. Die Gewichtsabnahme ergibt die Summe des Gehalts an freiem Si und Kieselsäure. Aus dem Rückstand löst man unter Erwärmen mit 30—40 ml 1:1 verd. Salzsäure Eisen und andere Beimengungen heraus, filtriert, wäscht mit Salzsäure (1:20) eisenfrei und bestimmt im Filtrat das Eisen. Das zurückgebliebene SiC wird bei 800—850° C geglüht und gewogen. Zur Bestimmung des Gehalts an freiem Si behandelt man 0,5—1 g einer zweiten Probe mit 60—70 ml 1%iger Natronlauge in einer Platinschale unter 45—60 min Erwärmen. Die Lösung filtriert man in einen 100 ml-Meßkolben und bestimmt die Kieselsäure photocolorimetrisch als gelben Silicomolybdatkomplex. Bei mehr als 10% freiem Si bestimmt man es gravimetrisch. Eine vollständige Siliciumcarbidanalyse dauert 6—8 Std, gegenüber den bisherigen Methoden, die 4—5 Tage erfordern.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1442—1443 (1958) [Russisch]. Inst. f. Metallkeramik u. Speziallegierungen, Akad. Wiss. UdSSR. H. Nieswand

Zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium in Phosphorsäure, die aus Apatit mit Schwefelsäure hergestellt ist, geben K. Lasiewicz, B. Byczyńska und H. Zawadzka[1] folgendes Verfahren an: In einen 200 ml-Meßkolben wägt man 1—1,5 g Phosphorsäure (etwa 50%ig) ab, verdünnt mit 100 ml Wasser und erwärmt auf etwa 70° C. Man fügt 30—40 ml einer wäßrigen, etwa 10%igen Eisen(III)-chloridlösung und 4 n Kalilauge zu, um auf p_H 6 einzustellen. Während des Ausfallens des Niederschlags hält man die Lösung auf 70° C. Nach völligem Ausfällen füllt man bis zur Marke mit dest. Wasser auf und filtriert. Zu 100 ml Filtrat gibt man etwas Ascorbinsäure, 5 ml 4 n Kalilauge sowie ein wenig Kaliumcyanid und vermischt bis zum Auflösen des Salzes. Sodann setzt man Indicator (0,1 g Murexid und 0,1 g Naphtholgrün B in 100 g Natriumchlorid) zu, bis Rot- bzw. Graurotverfärbung auftritt. Nun titriert man mit 0,01 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag nach Blau bzw. Blaugrün.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 1041—1042 (1958) [Polnisch]. Inst. f. Schwefelsäure u. Phosphordüngemittel, Luboń (Polen). H. Freytag

Die direkte Titration von Salzsäure-Schwefelsäure- und Salpetersäure-Schwefelsäure-Mischungen in Aceton als Lösungsmittel wird von H. V. Malmstadt und D. A. Vassallo[1] mit *Tri-n-butylmethylammoniumhydroxyd als Titrationsmittel* und automatischer potentiometrischer oder spektrophotometrischer oder auch manueller, visueller Endpunktsanzeige durchgeführt. Das Proton der Salzsäure und Salpetersäure wird mit dem 1. Proton der Schwefelsäure zusammen titriert und das 2. Proton der Schwefelsäure anschließend allein. Bei visueller Anzeige dient Neutralrot zur Erkennung des 1. Endpunktes und Thymolphthalein zur Erkennung des 2. Endpunktes. Bei der spektrophotometrischen Titration finden die gleichen Indicatoren Verwendung. Für die automatischen Titrationen wurde das Sargent-Malmstadt-Titrationsgerät verwendet. Die Endpunkte sind bis auf 0,01 ml erkennbar, entsprechend einer relativen Genauigkeit von 0,2% bei einem Volumen von 5 ml. Für Carbonat und Essigsäure als Verunreinigungen werden Korrekturfaktoren festgestellt. Zur Einstellung des Titrationsmittels dient Salzsäure. — *Arbeitsweise. Einstellung der Titrationslösung.* Man fügt einen 10 ml-Anteil eingestellter Salzsäure in 90% Aceton zu 40 ml Acetonlösungsmittel, das geringe Mengen Essigsäure enthält, und titriert mit 0,1 n Tri-n-butylmethylammoniumhydroxydlösung, die einige Zehntelprozent Carbonat enthält. Man erhält 2 scharfe Endpunkte, die etwa 0,1 ml auseinander liegen. Beim 1. Endpunkt hat jedes CO_3^{2-} mit $2H^+$ reagiert und die Normalität N_1 zur Titration starker Säuren wird errechnet: Milliäquivalente Salzsäure/Milliliter-Verbrauch bis zum 1. Äquivalenzpunkt. Beim 2. Endpunkt hat die Bildung von HCO_3^- und Titration der Essigsäure

stattgefunden. Die Normalität N_2 zur Titration schwacher Säuren errechnet sich wie folgt: Milliäquivalente Salzsäure/$(V_{2s} - V_0)$, V_{2s} = Milliliter-Verbrauch bis zum 2. Äquivalenzpunkt, V_0 = Milliliter-Verbrauch zur Titration der Essigsäure (= ~ 0,05 ml). Für sorgfältig hergestellte Laugen beträgt $N_2/N_1 \sim 0{,}995$. — *Herstellung gemischter Proben.* Man gibt 10 ml einer Mischung aus konz. Salpetersäure und Schwefelsäure zu 10 ml Wasser, kühlt und füllt auf 100 ml mit Aceton auf. Einen 10 ml-Anteil davon versetzt man mit 40 ml Aceton und titriert. — *Potentiometrische Titration.* Für die potentiometrische Titration verwendet man als Elektrodenpaar Pt mit 10% Rh und eine Graphitelektrode in Verbindung mit einem automatischen Titrationsgerät. Man titriert mit 2 ml/min, rührt automatisch, füllt die Bürette nach dem 1. Endpunkt nach und beginnt erneut. — *Spektrophotometrische Titration.* Man versetzt die verdünnte Probe mit je 2 Tr. Neutralrot und Thymolphthalein, verwendet ein 575 mμ-Filter und stellt das automatische Gerät auf abnehmende Absorption ein. Man füllt die Bürette am 1. Äquivalenzpunkt nach, stellt auf eine Zunahme der Absorption ein und titriert bis zum 2. Äquivalenzpunkt. — *Visuelle Indicatortitration.* Man versetzt die verdünnte Probe mit je 2 Tr. Neutralrot und Thymolphthalein-Indicatorlösung und beobachtet die Farbumschläge von Rot nach Gelb beim 1. Äquivalenzpunkt und von Gelb nach Blaugrün beim 2. Äquivalenzpunkt. — *Berechnung der Säuregehalte.* Verbrauch bis zum 1. Äquivalenzpunkt = V_1 ml, Verbrauch bis zum 2. Äquivalenzpunkt = V_2 ml, W = Gewicht der Probe in Gramm, % Schwefelsäure = $[(V_2 - V_0)\,N_2 - V_1N_1]\ 9{,}81/W$, % Salzsäure = $[2\,V_1N_1 - (V_2 - V_0)N_2]\ 3{,}65/W$, % Salpetersäure = $[2\,V_1N_1 - (V_2 - V_0)N_2]\ 6{,}30/W$.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 206—210 (1959). Univ. Urbana, Ill. (USA).

Hildegard Pluskal

Zur reproduzierbaren Bestimmung der Bleichintensität (BI) von Peroxyd- und Chlorbädern sind nach O. Oldenroth[1] waschechte Gewebe-Anfärbungen mit „Immedialgrün BTN extra" vorzüglich geeignet. Es wird die jeweilige Farbton-Aufhellung durch Remissionsmessung (Zeiß-Elrepho, Blaufilter, Remissionsgrad 460) bestimmt und aus der Gesamtaufhellung nach mehreren Bleichwäschen die Bleichintensität nach der Formel $BI = 100\,(c - b)/(a - b)$ berechnet. Darin ist a der Weißgrad des ungefärbten, b der des gefärbten und c der des gebleichten Gewebes (Flottenverhältnis immer 1:10). Zu einigen Vergleichsmessungen wird der Kakao-Test herangezogen. Es zeigt sich, daß aus dem titrierbaren Bleichmittelverlust nicht auf die tatsächlich eingetretene Bleichwirkung geschlossen werden kann. Dagegen ist eine wertmäßige Festlegung der Bleichwirkung aus den BI-Werten möglich. In Diagrammen ist die Abhängigkeit der BI von der H_2O_2-Konzentration, der Zeit und Temperatur sowie der Bleichbadzusammensetzung, besonders vom Gehalt an Kupfer- und Magnesiummetasilicat wiedergegeben. Bei praktisch gleichen Sauerstoffverlusten ergeben sich zum Teil recht unterschiedliche BI-Werte und Schädigungsfaktoren. Bei der Anwendung der Chlorbleiche ist der nachteilige Einfluß von Eiweiß auf die Bleichwirkung zu berücksichtigen. Es wird empfohlen, die Chlorbleiche nicht in zu schmutzigen, d. h. eiweißhaltigen Bädern durchzuführen, da hierbei die Bleichwirkung ungenügend ist und eine erhöhte Chloranwendung sowie gegebenenfalls einen stärkeren Faserabbau bedingt.

[1] Fette u. Seifen **61**, 40—45 (1959). Wäschereiforschung e. V., Krefeld.

E. Bankmann

Zur Zink- und Magnesium-Bestimmung in Pflanzenmaterial hat D. J. David[1] die *Atom-Absorptions-Spektroskopie*[2] mit Erfolg verwenden können. Diese Methode hat gegenüber anderen den Vorteil, daß man ohne chemische Aufarbeitung auskommt

und die Pflanzenasche direkt aus der Lösung mit einer Luft-Acetylenflamme in den Strahlengang eines Spektrometers bringen kann, der auf eine Resonanzlinie des zu bestimmenden Elementes eingestellt ist (Zn: 2139 Å; Mg: 2852 Å). Die Genauigkeit dieser Bestimmungen ist so gut wie bei anderen, z. B. polarographischen Methoden. Die Eichkurve ist für Zink bis zu etwa 18 ppm, bei Magnesium bis zu 8 ppm linear. — Kupfer und Eisen können mit dieser Methode noch nicht gut bestimmt werden.

[1] Analyst **83**, 655—661 (1958). C.S.I.R.O., Canberra, A.C.T. (Australien). — [2] Walsh, A.: Spektrochim. Acta **7**, 108 (1955); **8**, 317 (1957).

Klaus Brodersen

Eine vereinfachte Carotinbestimmung in Heu beschreiben Z. Wierzchowski und J. Basaj[1]. — *Arbeitsweise.* Man extrahiert Heumehl oder -Feinschnitt mit Äther nach 24stündiger Behandlung mit einer 2%igen Acetonlösung im Dunkeln bei 20° C, trennt Carotin in einer Säule aus Aluminiumoxyd und Sand ab und bestimmt an der Färbung der perkolierten Carotinlösung den Carotingehalt durch Vergleich mit Standardlösungen von Kaliumdichromat im Komparator. Die Methode ist verhältnismäßig schnell durchzuführen und ergibt ungefähre Werte mit einem Fehler von 8—12% für Konzentrationen von 30—100 mg/kg und einem Fehler von 14—22% für niedrigere Konzentrationen.

[1] Roczniki Nauk rolniczych, Ser. B, **73**, 459—476 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Oddział Paszoznawstwa (Abt. Viehfutter) Puławy (Polen). W. Grütz

Über gaschromatographische Untersuchungen zur Bestimmung der im Öl des Ulmensamens enthaltenen Fettsäuren berichten I. Sørensen und P. Søltoft[1]. Der Gehalt an geradzahligen Fettsäuren C_8—C_{18} wird für die Öle von 9 verschiedenen Ulmensamen mitgeteilt. Es ergeben sich folgende Durchschnittswerte in Prozenten: 3,6 C_8, 65,2 C_{10}, 4,7 C_{12}, 3,4 C_{14}, 6,4 C_{16}, 16,7 C_{18}. Außerdem werden Brechungsindex, Jodzahl und Verseifungszahl für die aus dem Botanischen Garten der Universität Kopenhagen und aus dem Garten des „Royal Agricultural and Veterinary College" stammenden Samen bestimmt. Die Öle werden durch Extraktion mit Petroläther gewonnen. Die freien Säuren werden vor der gaschromatographischen Untersuchung verestert. — Einzelheiten über den Aufbau des verwendeten Gerätes und über die Eichung desselben werden mitgeteilt. Als stationäre Phase dient in allen Fällen säuregewaschenes Siliconfett, das entweder auf Natriumchloridkristallen oder V 2-Stahlringen aufgetragen wird. Die Arbeitstemperaturen betragen 180° bzw. 200° C.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **12**, 814—822 (1958). Techn. Hochschule Kopenhagen (Dänemark). D. Jentzsch

Zur Schwefelbestimmung in Kohleverarbeitungsprodukten verwenden V. I. Dal', V. A. Zakupra und I. N. Ruban[1] das von Volynskij u. Mitarb.[2] entwickelte Verfahren der doppelten Verbrennung mit einigen Abänderungen. Zur Absorption von SO_2 wird nicht Sodalösung, sondern eine wäßrige Jodlösung verwendet, die Stärke enthält. Die S-Menge wird aus dem Verbrauch der J-Lösung (unter Berücksichtigung eines Blindversuchs) bestimmt. — Man wägt 30—50 mg Prüfstoff in den Quarzbecher, füllt das Absorptionsgefäß mit 80 ml Wasser und 3 ml 1%iger Stärkelösung und reguliert den Zufluß der 0,1 n Jodlösung (zum Absorber) in der Weise, daß eine ständige hellblaue Lösung resultiert. Das Verbrennen der 30—50 mg dauert etwa 8—10 min. Die Ergebnisse decken sich gut mit jenen, in denen Sodalösung als Absorbens verwendet wird. Enthält der Prüfstoff mehr als 3% S,

so soll man die Einwaage vermindern, da sonst ein gleichmäßiges Titrieren erschwert wird.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1445—1446 (1958) [Russisch]. Chem.-technolog. Inst., Dnjepropetrovsk. — [2] Volynskij, N. P., u. I. K. Čudakova: Zavodskaja Laborat. **21**, 5 (1955); Volynskij, N. P., G. D. Galpern u. I. K. Čudakova: Zavodskaja Laborat. **23**, 27 (1957); vgl. diese Z. **158**, 219 (1958). A. v. Wilpert

Die Genauigkeit bei der Auswertung der Röntgeninterferenz-Diagramme zur Bestimmung der Kristallitgröße von Koks kann nach M. F. Kessler und V. Večeřiková[1] durch eine Strahlung größerer Wellenlänge (Chromanode) und Wolframpulver als Bezugsstoff stark verbessert werden. Nach eingehender Diskussion der Grundlagen geben die Verff. folgendes *Arbeitsverfahren* an: Die Koksprobe wird zunächst mit verd. Salzsäure und Flußsäure extrahiert und mit 10% Wolfram gemischt; aus dem Gemisch werden mit einer 4%igen Gelatinelösung Stäbchen von 0,4—0,6 mm ∅ hergestellt. Der Film wird in die Kammer von einem Durchmesser von 64 mm asymmetrisch eingelegt, damit auf dem Film zwei symmetrische Paare von Wolfram-Linien (110) und (211) und die Linie (002) des Kokses auftreten. Aus der photometrischen Kurve (4fache Vergrößerung) wird nun zunächst aus dem Durchmesser der Wolframlinien der effektive Durchmesser des Filmzylinders bestimmt. Den Durchmesser der diffusen Kokslinie (002) bestimmt man nach Abzug der Grundschwärzung aus der Mitte der Halbwertsbreiten. Die Berechnung der Kristallitgröße geschieht dann nach der einfachen Gleichung von Laue. Der Fehler bei einer Kristallitgröße von 17 Å beträgt nach diesem Verfahren ungefähr $\pm 2{,}5\%$.

[1] Brennstoff-Chem. **40**, 52—55 (1959). Bergbauinst., Akad. Wiss. Prag (ČSR). H. Specker

Die wasserlöslichen anorganischen Chloride in Teerprodukten lassen sich nach L. Ginsburg und L. C. Pasztor[1] aus der Lösung der Substanz in Methylisobutylketon mit Wasser extrahieren und anschließend nach Mohr titrieren. Andere störende Anionen werden mit Kupfer- oder Bleinitrat ausgefällt. Die Analyse kann in 20 min ausgeführt werden, während die bisher übliche Methode 1,5—2 Std erfordert. — *Ausführung.* Man schüttelt 25 g der Probe 10 min mit 25 ml Methylisobutylketon und 50 ml Wasser, läßt 10 min stehen oder zentrifugiert 2 min, filtriert die wäßrige Phase in einen Meßzylinder, bestimmt das Volumen und rechnet das Titrationergebnis auf 50 ml um. Sind Sulfide oder Cyanide vorhanden, so fällt man mit Kupfernitratlösung (20 g/l), wobei nicht mehr als 3 Tr. Überschuß vorliegen sollen, und filtriert. Das Filtrat kocht man mit 2—3 g Aktivkohle, filtriert wieder, stellt mit Salpetersäure und festem $NaHCO_3$ p_H 6,5—7,2 ein und titriert mit 0,1 n Silbernitratlösung gegen Kaliumdichromat. Entsteht mit $K_2Cr_2O_7$ eine starke Dunkelfärbung, so muß man nach dem Verfahren von L. Erdey und E. Bányai[2] mit 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung in 30%igem Äthanol bei p_H 2 titrieren, wobei 5 ml 7,5%ige Kaliumjodatlösung als Indicator zugegeben werden. — Von *roher Natriumphenolatlösung* nimmt man je nach der Konzentration 5 oder 25 g und gibt 25 ml einer Lösung von 1 g Kupfernitrat und 50 ml Salpetersäure (D 1.42) im Liter hinzu. Der p_H-Wert muß dann unter 3 liegen. Anschließend schüttelt man 3—4 min mit 40—50 ml Methylisobutylketon, zentrifugiert 2 min oder läßt 5 min absitzen, filtriert in einen Meßzylinder oder bei genaueren Ansprüchen in einen 100 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Ist das Filtrat kupferhaltig, so neutralisiert man 25 ml mit festem Natriumhydrogencarbonat, kocht mit 2 g Aktivkohle, filtriert, stellt mit festem $NaHCO_3$ und Salpetersäure p_H 6,5—7 ein und titriert nach Mohr.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2039—2040 (1958). Jones & Laughlin Steel Corp., Pittsburgh, Pa. (USA). — [2] Magyar Tudományos Akad., VII Oszt., Közl. **3**, 525 (1953); vgl. dazu auch diese Z. **145**, 229 (1955). G. Denk

Über ein spektralanalytisches Verfahren zur Analyse von Naphtha (Rohöl) und Bitumina ohne vorherige Veraschung berichten V. I. Malinina und V. P. Varlamov[1]. Man dampft 150—250 g des zu untersuchenden Rohöls auf der Heizplatte oder über einem Gasbrenner bei höchstens 300° C ein und zerreibt den erhaltenen Koks sorgfältig zu Partikeln von 0,1 ml Größe. Das erhaltene Kokspulver wird sodann in gleichmäßiger Schicht auf Zigarettenpapier aufgetragen, das vorher auf Abwesenheit von Mikroelementen geprüft, in 35×2 cm große Blättchen zerschnitten, mit 30%iger Ammoniumsulfatlösung getränkt und getrocknet worden ist. Man verbrennt dann im Flammenbogen (8—10 Å) in 3 min. Die Spektren wurden mit dem Spektrographen ISP-28 (mit 3stufigem Abschwächer) aufgenommen. Auf 17 Elemente wurde qualitativ geprüft, 7 Elemente konnten quantitativ bestimmt werden; als analytische Linien wurden verwendet: Mn 2593,73; Ni 3050,82; V 3183,98; Fe 2599,57; Cu 3373,9; Na 3302,32; Ti 3372,80 Å. Zur Aufzeichnung der Eichkurven dienten je 4—5 Standards mit 0,005—1,0% Gehalt an dem betreffenden Element. Die Analyse wurde nach dem Verfahren der Zusätze aus je 3 Spektren durchgeführt (bei konstantem Brennen des Bogens auch aus den absoluten Intensitäten). Die Fehler betrugen 15% (relativ).

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1374—1375 (1958) [Russisch]. Allunions wiss. Forschungsinst. für geolog. Rohölschürfung. A. v. Wilpert

Zur Typenbestimmung der in Schiefer-Gasöl (Fraktion von 330—600° C) enthaltenen Stickstoffverbindungen entwickeln G. U. Dinneen, G. L. Cook und H. B. Jensen[1] ein Trenn- und Charakterisierungsschema. Durch Adsorption an Florisil wird ein Konzentrat von Stickstoffverbindungen gewonnen, welches anschließend durch Molekulardestillation und Thermodiffusion in Fraktionen zerlegt wird. Es wird versucht, durch Aufnahme von UV- und IR-Spektren sowie Bestimmung von Molgewicht, Refraktion, Elementarzusammensetzung und funktionellen Gruppen die erhaltenen Fraktionen zu identifizieren. Quantitative Bestimmungen werden von den Verff. an Modellmischungen durchgeführt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2026—2030 (1958). Bureau of Mines, Laramie, Wyo. (USA). H. Garschagen

Vergleichende Untersuchungen zur röntgenfluorimetrischen und -absorptiometrischen Schwefelbestimmung in Ölen wurden von W. R. Doughman, A. P. Sullivan und R. C. Hirt[1] angestellt. Die Röntgenfluorescenzmessungen wurden mit einem Philips-Spektrometer mit Wolframröhre und Natriumchloridkristall unter Helium angestellt. Zur Messung wurde die für den Untergrund korrigierte Intensität der Schwefel-Kα-Linie herangezogen. Bei den Absorptionsmessungen wurde als Strahlungsquelle radioaktives ^{55}Eisen (frei von γ-strahlendem ^{59}Fe) benutzt, das in einem K-Fangprozeß unter Emission der Manganlinie 2,05 Å zerfällt. Über die experimentellen Einzelheiten unterrichte man sich an Hand des Originals. — In beiden Fällen resultieren matrixabhängige Eichkurven. Mit beiden Verfahren lassen sich Schwefelgehalte von ungefähr 0,1—1% S mit einem Fehler von 0,02—0,03% S bestimmen. Das absorptiometrische Verfahren erfordert einen geringen materiellen und personellen Aufwand, während die Fluorescenzmessung weniger störanfällig ist.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1924—1925 (1958). American Cyanamid Co., Stamford, Conn. (USA). H. Hartkamp

Die Bestimmung von tert. Butanol und Aceton in Produkten der Isobutanoxydation führen G. B. Meluzova und A. A. Babaeva[1] IR-spektrophotometrisch durch. Als Lösungsmittel dient Tetrachlorkohlenstoff. Für Aceton und tert. Butanol

werden die Absorptionsbanden 1718 cm^{-1} und 918 cm^{-1} verwendet, die entsprechenden Extinktionskoeffizienten ohne Apparatkorrekturen sind für Aceton $K = 300\ mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$ bei einer Spaltbreite von 12 cm^{-1}, für tert. Butanol $K = 90\ mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$, bei 6 cm^{-1} Spaltbreite. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt $\pm$ 3%.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 706—708 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Lomonosov-Univ. Moskau. K. Hertzog

Zur Bleibestimmung in Schutzüberzügen (Siccativen, Firnissen usw.) schlagen R. Montequi und J. Govantes[1] folgende *Arbeitsweise* vor: Die Lösung wird auf dem Wasserbad in einem 50 ml-Kolben zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen konz. HCl mehrere Male unter Bedecken mit einem Uhrglas eingedampft. Der Rückstand wird mit 10 ml Alkohol (96°) unter Umrühren behandelt und entweder dekantiert und zentrifugiert oder filtriert. Man wäscht 2—3 mal mit 5 ml Alkohol nach, zentrifugiert wieder, löst dann das $PbCl_2$ in heißem Wasser auf, so daß das Volumen etwa 100 ml beträgt, und bestimmt den Chlorgehalt nach Volhard, indem man 25 ml warme, 0,1 n Silbernitratlösung und 5 ml konz. Salpetersäure hinzufügt und nach dem Abkühlen das überschüssige Silber mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung und Eisenalaun als Indicator titriert. Diese Methode wird auch auf ihre Anwendungsmöglichkeit in Gegenwart anderer Metalle (Co, Mn, Zn, Ca) untersucht. Es wird keine Störung beobachtet, auch wenn die Menge dieser Elemente etwa gleich der des Bleis ist. Die Fehler der Methode liegen bei $\pm$ 0,002—0,01 g für Gehalte von 1—2 g.

[1] Inform. Quím. analít. **12**, 151—156 (1958). Inst. „Alfonso Barba", Seccíon Quím. Analít. aplicade, Madrid (Spanien). Irmgard Pfitzer

Salicylanilid als Fungistaticum in Lacken kann nach M. H. Swann und M. L. Adams[1] mit guter Genauigkeit spektralphotometrisch bei 336 mμ bestimmt werden. — Zur *Durchführung der Bestimmung* gibt man 2,5 g des fungistatischen Lackes in einen 250 ml-Schütteltrichter, der 40 ml Äther enthält (ist der Lack nicht ätherlöslich, nimmt man Benzol für die erste Ausschüttelung), und schüttelt mit 20 ml 2,5%iger wäßriger Natronlauge. Nach dem Absitzen der Phasen wird die wäßrige Phase in einen zweiten Schütteltrichter, der, falls bei der ersten Extraktion Äther verwendet wurde, 40 ml Benzol enthält, — im anderen Falle 40 ml Äther —, übergeführt und wieder ausgeschüttelt. Insgesamt wird dreimal mit je 20 ml Natronlauge geschüttelt. Die vereinigten wäßrigen Extrakte werden in einem Becherglas auf etwa 150 ml mit Wasser verdünnt, 1 Std bei 80—85° C erwärmt und dann in einem Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt. Man filtriert diese Lösung, verwirft die ersten 50 ml des Filtrates, pipettiert 5 ml ab und verdünnt diese 5 ml auf 250 ml mit Wasser. Die Extinktion wird bei 336 mμ gegen reines Wasser gemessen. Aus der vorher bestimmten spezifischen Extinktion (1 g Salicylanilid je Liter) läßt sich der Prozentgehalt in bekannter Weise berechnen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1807—1808 (1958). Coating Chem. Lab., Aberdeen Proving Ground, Md. (USA). H. Specker

Für die Titration von Gemischen aus Schwefelsäure, Acrylsäure und Ammoniumhydrogensulfat verwendet T. A. Chudjakova[1] die chronokonduktometrische Methode nach A. K. Kal'e[2], bei dem die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Titrationszeit aufgenommen wird. Der Titer der Lösung wird durch Bestimmung der Titrationszeit von 1 mg des zu untersuchenden Stoffes ermittelt. Zur Durchführung der Methode hat Verf. eine Titrationsapparatur entwickelt. Das Titrationsgefäß von 70 mm ⌀ steht auf einer Drehscheibe und wird bei der Titration mit 78 U/min gedreht. Die Platinelektroden tauchen zusammen

mit einem starren, dreiflügeligen Rührer in das Titriergefäß. Die Titrierlösung wird aus einer Mariotte'schen Flasche mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 Tr. in 14 sec zugetropft. Als Anzeigegerät dient ein selbstschreibendes Millivoltmeter (0—45 mV), das alle 10 sec registriert. Zur Analyse gibt man 50 ml der zu untersuchenden Lösung in das Gefäß, schließt die Elektroden an und läßt das Gefäß rotieren. Das Millivoltmeter wird auf etwa 41 mV eingestellt. Man läßt die Lösung einige Minuten rühren, bis sich eine konstante Leitfähigkeit eingestellt hat. Dann läßt man die Alkalilösung aus der Mariotte'schen Flasche zulaufen und nimmt mit dem Registriergerät die Kurve auf. Eine Titration dauert etwa 10 bis 20 min. Die Methode wird bei der Bestimmung von Lösungen der Methacrylatproduktion angewendet. Die Analyse wird schwierig, wenn die Konzentration der Acrylsäure 4—6mal größer ist als die der Schwefelsäure. Bei Gemischen von Schwefel- und Acrylsäure verbindet sich die Lauge zuerst mit der Schwefelsäure und dann mit der Acrylsäure, die Kurve weist dementsprechend zwei Knicke auf. Der Fehler der Bestimmung beider Komponenten übersteigt nicht 1%. Bei der Titration von Gemischen aus Schwefelsäure und Ammoniumhydrogensulfat weist die Kurve ebenfalls zwei Knicke auf, da zuerst die Wasserstoffionen der Säure und des sauren Salzes und dann erst die Ammoniumionen titriert werden. Die Titrationskurve von Gemischen aus allen 3 Komponenten hat 3 Stufen, die den jeweiligen Konzentrationen proportional sind. Die erste entspricht der Schwefelsäure, die zweite der Acrylsäure und die dritte dem Hydrogensulfat.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1197—1200 (1958) [Russisch]. Ždanov-polytechn. Inst. Gorki. — [2] Kal'e, A. K.: Arbeiten der Kommission für analytische Chemie, **I(IV)**, 190 (1947) [Russisch]. H. Nieswand

Refraktometrische Methode zur Bestimmung von Caprolactam und N-Methylcaprolactam. A. L. Špital'nyj und L. A. Vol'f[1] teilen mit, daß die Komponenten in Copolymerisaten von Caprolactam und N-Methylcaprolactam durch Messung der Refraktion bestimmt werden können. Es wird ein Abbe-Refraktometer verwendet. Die Refraktion des N-Methylcaprolactams wird zu $n_D^{18} = 1{,}481$ gefunden. Es besteht lineare Abhängigkeit zwischen der Refraktion und dem Mischungsverhältnis. Bei Caprolactamgehalten von über 70% wird die Konsistenz der Mischung zu hoch, man setzt in diesem Falle eine bestimmte Menge N-Methylcaprolactam hinzu und berechnet den Gehalt beider Komponenten aus der gefundenen Refraktion. Die Methode ist genau, zeitsparend und erfordert nur geringe Substanzmengen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1489 (1958) [Russisch]. Kirov-Textilinst. Leningrad (UdSSR). K. Hertzog

Für die Polymerisations-Inhibitoren p-tert.-Butylcatechin und o-Aminophenol, die man bei der Herstellung von 2-Methyl-5-vinylpyridin verwendet, beschreiben K. H. Nelson und M. D. Grimes[1] folgende *Bestimmungsverfahren.— p-tert. Butylcatechin.* 10,0 ml 1 n Salzsäure und 1,0 ml 2-Methyl-5-vinylpyridin werden mit 5,0 ml Äther in einem 60 ml-Scheidetrichter 2 min geschüttelt. Nach Überführung der sauren Phase in einen gleichen zweiten Scheidetrichter wird diese erneut mit 5 ml Äther 2 min ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge werden im ersten Scheidetrichter vereinigt und mit 5 ml 1 n Salzsäure 2 min geschüttelt. Zur Ätherschicht setzt man 5,0 ml 1 n Natronlauge und schüttelt wieder 2 min. Die alkalische Schicht wird in einen 50 ml-Meßkolben gegeben und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Von 300—700 mμ wird die Absorptionskurve aufgenommen. Die Minima bei 350 und 650 mμ werden durch eine Gerade verbunden und durch das Maximum bei 485 mμ wird das Lot auf die x-Achse gefällt. Die Absorption entspricht dem

Abschnitt vom Scheitel des Maximums bis zum Schnittpunkt der Verbindungslinie der Minima. Mit Hilfe der Eichkurve berechnet man daraus die Milligramme p-tert. Butylcatechin. — *o-Aminophenol.* 1,0 ml der Probe wird mit 10,0 ml n-Heptan und 8,0 ml 0,1 n Salzsäure versetzt. Nach 5 min Schütteln führt man die saure Phase in einen 50 ml-Meßkolben über. Der Rückstand im Scheidetrichter wird nochmals mit 8,0 ml 0,1 n Salzsäure 5 min ausgeschüttelt und die saure Phase in das Kölbchen gegeben. Dazu werden 30 ml Pufferlösung (200 g Ammoniumacetat in 500 ml Wasser gelöst, mit 10,0 ml Eisessig versetzt und auf 2000 ml mit Wasser aufgefüllt) und 1,0 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung gegeben, und mit Pufferlösung wird zur Marke aufgefüllt. Nach 20 min wird die Spektralkurve von 300—700 mμ aufgenommen. Die Absorption bei 435 mμ wird in analoger Weise wie oben gemessen und an Hand der Eichkurve wird der Gehalt in Milligrammen an o-Aminophenol berechnet.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1928—1931 (1958). Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla. (USA). B. Rossmann

Eine papierchromatographische Methode zur Analyse von Naphthalinsulfonsäuren in Sulfonierungsgemischen beschreibt J. Latinák[1]. Quantitativ ist die Bestimmung des Gehaltes an *Naphthalinmono-, -di-* und *-trisulfonsäuren* sowie an *Schwefelsäure* durch Extraktion aus den Chromatogrammen, Ionenaustauschchromatographie und Titration möglich (Standardabweichung $s = \pm 0{,}99\%$, Standardabweichung des Durchschnittswerts $s_x = \pm 0{,}14\%$). Die Säureisomeren können nicht alle getrennt werden. Das Verhalten anorganischer Salze, die in technischen Produkten anfallen, wird ebenfalls untersucht. Die einzelnen R_f-Werte werden mitgeteilt. — *Arbeitsweise.* 15—20 g Sulfonierungsgemische werden eingewogen, unter Erwärmen in Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf 100 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung wird eine Menge zur Analyse genommen, die in ihrer Acidität 20—25 ml 0,01 n Kalilauge entspricht (etwa 0,2—0,3 ml). Für die Trennung der isomeren *Disulfon-* und *Trisulfonsäuren* wird das absteigende Chromatographieren (gegebenenfalls auch mit „Überfließen") bevorzugt (Papier Whatman Nr. 1 und 3; 15 cm breit, 50 cm lang; Lösungsmittelfront wandert in 16 Std 35 cm). — Bei Trennungen der *anderen Isomeren* wurde aufsteigend chromatographiert (Papier Whatman Nr. 4, 21 × 15 cm). Die einzelnen Standardlösungen waren 5—15%ig, die aufgetragenen Mengen je Substanz betrugen 4—10 μl. Die maximal aufzutragende Gesamtmenge war etwa 400—800 μg. Als Lösungsmittelgemisch dienten die Systeme n-Propanol-25%iges Ammoniak (2:1) und n-Butanol-Äthanol-Ammoniak-Wasser (30:12:2:8). Zur Bestimmung der Flecken wurde neben der Verwendung von acido-basischen Indicatoren das Sichtbarmachen durch Erwärmen in der Trockenkammer (200° C) benutzt. Die Empfindlichkeitsgrenze lag für die einzelnen Verbindungen zwischen 10 und 15 μg. — *Zur quantitativen Bestimmung* wird das Chromatogramm in einzelne Streifen, die die einzelnen Komponenten enthalten, zerschnitten. Nach dem Extrahieren mit deionisiertem Wasser wird die Umwandlung in die freien Säuren mit Hilfe des stark sauren Polystyrolkationenaustauschers Merck I (10—12 ml) durchgeführt. Die Titration der einzelnen Fraktionen erfolgt mit 0,01 n Kalilauge gegen den Farbumschlag eines Indicatorgemisches von Rot nach Grün. — *Zusammensetzung des Indicatorgemisches:* 0,1 g Bromkresolgrün werden in 50 ml Äthanol gelöst, 14,3 ml 0,01 n Kalilauge zugegeben und auf 100 ml aufgefüllt (A); 0,1 g Methylrot werden in 100 ml Äthanol gelöst (B); auf 100 ml zu titrierende Lösung werden etwa 5 Tr. Gemisch (3 Teile A + 2 Teile B) zugegeben.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 922—929 (1959). Ostböhm. chem. Werke, Pardubice-Rybitví (ČSR). D. Jentzsch

Die Bestimmung kleiner Mengen Alkylnitrit, die in den komplizierten Gemischen von Nitrierungsprodukten der Paraffine enthalten sind, können am besten polarographisch analysiert werden, wie I. V. Pacevič, A. V. Topčiev und V. Ja. Štern[1] an Beispielen von Äthyl- und Butylnitrit zeigen. Bei diesem Verfahren erhält man jedoch fehlerhafte Analysenwerte, wenn man den Gehalt an Alkylnitriten an Hand der durch Hydrolyse der Nitrite entstandenen HNO_2 abschätzen will. Daher ist eine polarographische Bestimmung in wäßrigen Lösungen nur oberhalb des p_H-Wertes 7 möglich. Die Halbwellenpotentiale von Äthyl- und Butylnitrit betragen in alkalischer Lösung (wäßriger 0,1 n LiOH-Lösung) $-0{,}65$ V. Die Höhe des Halbwellenpotentials ist beim Äthylnitrit proportional seiner Konzentration in der Lösung und zwischen p_H 8,6—12,3 nicht vom p_H-Wert abhängig. Der Temperaturkoeffizient beträgt 1,4—1,6%/°C.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 608—612 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Erdölinst., Akad. Wiss., Moskau. O. Gautsch

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Nitrocellulose löst J. D. Mullen[1] in Anlehnung an die von H. Stalcup und R. W. Williams[2] beschriebene Methode die Probe in konz. Schwefelsäure, setzt mit Salicylsäure um und bestimmt die hierbei entstandene Nitrosalicylsäure durch Reduktion mit Titan(III)-chlorid. — *Arbeitsweise.* 0,2—0,22 g Probe werden in einem trockenen Becherglas mit 10 ml konz. Schwefelsäure verrührt und genau nach 5 min, auch bei nicht vollständig gelöstem Material, mit 8 ml Salicylsäurelösung (100 g Salicylsäure werden in einer Mischung von 900 ml 98%iger Schwefelsäure und 100 ml Eisessig gelöst) versetzt. Man rührt, bis alles gelöst ist, und führt nach 10—15 min mit etwa 45—50 ml Wasser (langsam zusetzen!) in einen mit Gasein- und -ableitungsrohr versehenen 500 ml-Kolben über. Man kühlt in fließendem Wasser, rührt gründlich um, spült die Apparatur mit Stickstoff luftfrei und gibt unter gelegentlichem Umschütteln genau 50 ml 0,4 n Titan(III)-chloridlösung (Aufbewahrung in geeigneter Apparatur unter Luftabschluß) hinzu. Nach 45—50 min langem Durchleiten von Stickstoff gibt man 1—2 ml 20%ige Ammoniumrhodanidlösung zu und titriert mit 0,4 n Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung bis zur bleibenden Orangefärbung. Ein Reagentienblindwert wird unter gleichen Bedingungen ausgeführt. — Die Abweichungen der Methode betragen bei Nitrocellulosegehalten von 12% etwa 0,02% (absolut).

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 16—19 (1959). African Explosives and Chem. Ind., Ltd., P. O. Northrand, Transvaal (South Africa). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 543 (1955); vgl. diese Z. **151**, 147 (1956). H. Garschagen

Bei der Lungeschen Nitratstickstoffbestimmung ist eine Korrektur für das in der Schwefelsäure gelöst bleibende Stickstoffmonoxyd erforderlich. Nach T. Murakami[1] hängt die Löslichkeit von NO in 87—97%iger Schwefelsäure nur wenig von der Temperatur ab. Analysiert man Nitrocellulose, so wird die Korrektur durch Bildung von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd aus der Cellulose komplizierter.

[1] Jap. Analyst **7**, 761—766 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kogakuin Univ. (Japan). F. Neumann

Zur Schnellbestimmung des Stickstoffs in Nitrocellulose empfehlen O. Frehden und Z. Nicolescu[1] die Reduktion des Nitratstickstoffs mit Devardascher Legierung zu Ammoniak, das in Borsäurelösung überdestilliert und dort mit Säure titriert wird. — *Ausführung.* Bei Mikroarbeitsweise werden 5—10 mg, bei Halbmikroarbeitsweise 50—100 mg Nitrocellulose in den Reaktionskolben *1* des Bestimmungs-

apparates (Abb. 1) mit Hilfe von wenig Aceton oder Äther-Alkoholgemisch eingebracht. Dann fügt man 5—15 ml 30%ige Natronlauge und 0,5—2 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zu, schließt den Trichter *2* und läßt bei offenem unteren Hahn Wasserdampf aus *3* einströmen, bis sich die Nitrocellulose in *1* gelöst hat. Die Vorlage *4* wird nun mit 2%iger Borsäurelösung beschickt, in die Bürette *5* kommt n/50 oder n/70 Schwefel- oder Salzsäure. Man bringt 0,5—1 g fein gepulverte Devardasche Legierung in das Reaktionsgefäß, wäscht mit einigen Millilitern Wasser und Natronlauge nach, schließt den unteren Hahn und titriert das Ammoniak in dem Maße, als es in die Vorlage übergeht, mit der Säure in Gegenwart eines Mischindicators, bestehend aus 3 Teilen 0,1%iger alkoholischer Bromkresolblau- und 1 Teil 0,1%iger alkoholischer Methylrotlösung, oder von reinem Methylrot als Indicator. Die Ergebnisse stimmen mit den nach der Nitrometermethode erhaltenen Zahlen gut überein

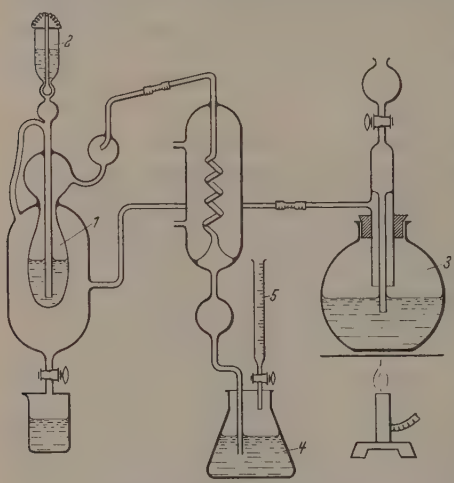

Abb. 1. Apparatur zur Stickstoffbestimmung nach FREHDEN u. NICOLESCU

[1] Rev. Chim. (Bukarest) **9**, 688—689 (1958) [Rumänisch]. (Mit dtsch., engl. u. franz. Zus.fass.) A. KURTENACKER

Die photometrische Mikrobestimmung von Stickstoff in Nitrocellulosen mit Phenoldisulfonsäure wird von J. L. GARDON und B. LEOPOLD[1], insbesondere auf die Abhängigkeit vom p_H-Wert, überprüft. — *Arbeitsvorschrift.* 0,2—0,8 mg Nitrocellulose in 2 ml Aceton werden in einem 50 ml-Becherglas bei 60° C eingedampft und dann mit 1 ml Reagenslösung versetzt. (31 g farbloses Phenol werden in einer Mischung von 200 ml konz. Schwefelsäure und 120 ml rauchender Schwefelsäure [30% SO_3] 2 Std im Dampfbad erhitzt. Das Reagens ist monatelang stabil.) Man erhitzt die Lösung 20 min auf dem Dampfbad, fügt 5 ml 40%ige Kalilauge hinzu, überführt die Lösung in einen 50 ml-Meßkolben und füllt mit einem Phosphatpuffer (p_H 7,2 bis 7,6) zur Marke auf. Nach 4 Std wird die Extinktion bei 400 mμ in 1 cm-Küvetten gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe gemessen. Der Stickstoffgehalt errechnet sich aus der Gleichung $100\,E/w \cdot y = N\%$. E ist die gemessene Absorption, w die Einwaage in Milligrammen und y der Korrekturfaktor für den p_H-Wert. Dieser Faktor ergibt sich aus der empirischen Formel $y = -17{,}156 + 6{,}6472\,(p_H) - 0{,}41028\,(p_H)^2$. Bei genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen sind nach den Angaben der Verff. die Ergebnisse gut reproduzierbar.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2057—2060 (1958). Ind. Cellulose Res. Ltd., Hawkesbury, Ont. (Canada). H. SPECKER

Schädlingsbekämpfungsmittel. L. C. MITCHELL[1] berichtet über den *Nachweis und die papierchromatographische Trennung chlorierter Schädlingsbekämpfungsmittel* an Hand umfangreicher Versuche. Untersucht werden 213 verschiedene Präparate

des Handels, die 114 verschiedene wirksame Chemikalien enthalten. Ausführlich sind die Anweisungen zur Durchführung der Papierchromatographie ausgeführt. Das durch Startlinie und Startpunkte vorbereitete Papier wird ausgewaschen und dann mit den zu untersuchenden Proben beschickt. Zwei solcher Serien werden angelegt. Für das wäßrige System werden zwei Bogen in die stationäre Phase eingetaucht, die aus einer 5%igen ätherischen Lösung von gereinigtem Sojabohnenöl besteht. Darauf wird mit der mobilen Phase (25 ml Wasser zu 100 ml mit 2-Methoxyäthanol aufgefüllt) chromatographiert. Zwei weitere Bogen werden für das nichtwäßrige System benutzt. Die stationäre Phase ist hier eine 10%ige ätherische Lösung von 2-Phenoxyäthanol und die mobile Phase 2,2,4-Trimethylpentan. Hier wird zunächst ein Bogen mit der mobilen Phase behandelt, der andere dagegen in die stationäre eingetaucht. Darauf erfolgt die chromatographische Entwicklung. Nach Markierung der Lösungsmittelfront werden die Bogen getrocknet und im UV-Licht markiert. Danach wird mit Silbernitratlösung besprüht (1,7 g $AgNO_3$ gelöst in 5 ml Wasser,) mit 10 ml (nichtwäßriges System) oder 20 ml (wäßriges System) 2-Phenoxyäthanol versetzt und auf 200 ml mit Aceton verdünnt. Bei Dunkelfärbung setzt man 1—5 Tr. 30%ige Wasserstoffperoxydlösung zu und bestrahlt sofort stark mit UV-Licht (zuerst Rückseite). Dann bestimmt man im UV-Licht die R_f-Werte. Wenn man die Bogen gut auswäscht, kann man die Chromatogramme lagern, muß aber beachten, daß die Bogen nicht zu dicht liegen, da die Flecke von Bogen zu Bogen wandern können. Für die untersuchten Präparate sind die R_f-Werte für beide Systeme und die Mengen von 2, 5, 10, 20 und 50 $\mu g/\mu l$ in 17 Seiten Tabellen und 10 Seiten mit je 12 Abbildungen angegeben.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 781—816 (1958). Food a. Drug Admin., Washington D.C. (USA). B. Rossmann

Rückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln können nach G. A. Sergeant[1] an pflanzlichem Material mittels eines Extraktionsverfahrens nachgewiesen werden. Verf. gibt dazu folgende *Arbeitsvorschrift*. Für 100—300 g Material werden je Gramm 1 ml Petroläther (60—80° C) und 1 ml Aceton zugesetzt. Nach 1stündigem Schütteln in einer Schüttelmaschine wird in einen Scheidetrichter filtriert. Der wäßrige Anteil wird verworfen. Dann wird 3mal mit gleichen Mengen Wasser zur Entfernung des Acetons und wasserlöslicher Chloride gewaschen. Die Petrolätherschicht wird mit Natriumsulfat getrocknet und ihre Menge gemessen. Dann wird sie über eine hitzeaktivierte Aluminiumhydroxydsäule chromatographiert. Nach Nachwaschung mit 100 ml Petroläther und Zusatz von 2 Tr. Paraffinum liquidum wird auf dem Dampfbad in besonderer Apparatur bis auf einige Milliliter eingedampft. Dann wäscht man den Apparat mit Petroläther nach und dampft schließlich auf dem Wasserbad bei 40° C mit Hilfe eines trockenen Luftstromes ein. Zu dem Rückstand gibt man 0,4 g Naphthalin, 1,5—2,0 ml Tetrahydrofuran und 0,2 g Natrium in kleinen Stücken. Dann erhitzt man mit Mikrobrenner am Rückflußkühler, bis nach etwa 2—5 min eine dunkelgrüne Färbung das Ende der Reaktion anzeigt. Jede Spur von Feuchtigkeit ist zu vermeiden. Man erwärmt weiter unter tropfenweiser Zugabe von 2 ml verd. Isopropanol. Nach Auffüllen mit Wasser auf 15 ml wird mit Eis gekühlt und auf eine Austauschersäule gegeben, die mit 10 ml trockenem Zeo-Karb 225 (40—60 mesh, H-Form) beschickt ist. Das Kölbchen wird mit 20 ml Wasser nachgewaschen und dieses ebenfalls auf die Säule gegeben. Die gesamten Eluate werden mit 0,04 n Kalilauge gegen Phenolphthalein neutralisiert. Mit Infrarotlampe wird darauf zur Trockne eingedampft und über einem Bunsenbrenner die organische Substanz verkohlt. Vollständige Veraschung ist nicht erforderlich. Nach Abkühlen setzt man 5 ml Wasser und 1 Tr. Indicatorlösung (0,08 g Methylrot in 25 ml Wasser gelöst; 0,02 g Methylenblau in 25 ml Äthanol

gelöst; zum Gebrauch gleiche Volumen mischen) zu. Mit 0,04 n Schwefelsäure wird eben sauer gemacht. Nach Erhitzen auf dem Dampfbad (1—2 min) und Umrühren wird wieder angesäuert, falls die Lösung alkalisch geworden ist. Nach Umgießen in ein Becherglas wird mit Waschwasser auf etwa 15 ml ergänzt. Darauf wird abgekühlt und auf einen Magnetrührer gestellt. Nach Zusatz von 4 Tr. Indicatorlösung (wie oben) alkalisiert man mit 0,04 n Kalilauge. Mittels besonderer Pipette wird mit 0,1 n Schwefelsäure auf Rosagrau titriert; 2 ml Quecksilberoxycyanidreagens (4 g/100 ml, mit 0,1 n Schwefelsäure neutralisiert) werden beigegeben und mit der Säure wird auf die gleiche Färbung wie zuvor titriert. Mit Kaliumchloridlösung werden Vergleichswerte bestimmt, und ein Blindversuch wird durchgeführt. Die Vorschrift entspricht der von A. Stepanov[2] zur Bestimmung von organischen Chloriden. Modellversuche mit Weißkohl und Tomaten, die mit den verschiedensten Mitteln versetzt worden sind, beweisen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] Analyst **83**, 335—339 (1958). Clement's Inn Passage, Strand, London (England). — [2] Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 4056 (1906); vgl. diese Z. **48**, 643 (1909).

B. Rossmann

Die Pesticide Manganäthylen-bis-(dithiocarbaminat)-hydrat, p,p'-Dichlorbenzil, 1,1'-Bis(4-chlorphenyl)-trichloräthanol und 1,1'-Bis(4-chlorphenyl)-trichloräthylen können nach H. Susi und H. E. Rector[1] IR-spektroskopisch mit der KBr-Preßtechnik im festen Zustand quantitativ bestimmt werden. Alle 4 Substanzen haben charakteristische Banden; das Beersche Gesetz ist in allen Fällen erfüllt. Schwierigkeiten bei der Probenvorbereitunger gaben sich bei Manganäthylen-bis(dithiocarbaminat)hydrat; trotz des äußerlich schlechten Aussehens dieser Proben sind die Ergebnisse gut reproduzierbar. *Gemische* aus 1,1'-Bis(4-chlorphenyl)-trichloräthanol und 1,1'-Bis(4-chlorphenyl)-trichloräthylen können wegen der Nichtüberlagerung der Schlüsselbanden bei 770 bzw. 860 und 975 cm^{-1} ohne besondere Rechnung mit guter Genauigkeit bestimmt werden. Die Arbeit enthält die Absorptionsspektren der 4 genannten Verbindungen von 650—2000 cm^{-1}.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1933—1935 (1958). Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa. (USA).

H. Specker

E. A. Baker und E. J. Skerrett[1] beschreiben eine *Methode zur Bestimmung von DDT neben Äthyl-4,4'-dichlorbenzilat in Sprühbelägen.* Die auf chromatographischem Wege isolierten Verbindungen werden nitriert, die Nitroprodukte mit alkoholischem Alkali behandelt und die so gebildeten farbigen Reaktionsprodukte photometrisch bestimmt. — *Ausführung. Abtrennung der Komponenten.* 1 g des zu untersuchenden pflanzlichen Materials extrahiert man in einem Soxhlet-Apparat 15 min mit 25 ml Tetrachlorkohlenstoff. Den abgekühlten Extrakt gibt man auf 5 g Aluminiumoxyd (für chromatographische Zwecke), das sich in gleichmäßiger Verteilung in einem am unteren Ende verjüngten, mit gereinigter Watte leicht verschlossenen Glasrohr von etwa 130 mm Länge und 20 mm ⌀ befindet. Nachdem man die obere Aluminiumoxydschicht ebenfalls mit Watte festgelegt hat, wäscht man die Säule 5mal mit je 5 ml Tetrachlorkohlenstoff und stellt die gesammelten Eluate für die DDT-Bestimmung beseite, die auf dem Verfahren von M. S. Schechter, S. B. Soloway, R. A. Hayes und H. L. Haller[2] beruht. Das Rohr mit dem Aluminiumoxyd wird nun in einem Extraktor 2 Std mit 35 ml Äthanol heiß extrahiert; der gewonnene Extrakt dient zur Bestimmung von Äthyl-4,4'-dichlorbenzilat[3]. Nach den Untersuchungen der Verff. werden die Bestimmungen durch Spuren von Gummi, Silicon und Hahnfett gestört. Als Schmiermittel für Hahnküken wird daher eine Paste empfohlen, die aus Bentonit und analysenreinem Glycerin besteht. — *DDT-Bestimmung.* Den DDT-Extrakt versetzt

man mit 2 ml 0,5%iger acetonischer Oxalsäurelösung, gibt eine Glasperle hinzu und dampft die Mischung bei etwa 55° C unter einem Druck von 200 mm Hg zur Trockne ein. Zum abgekühlten Rückstand gibt man unter Umschwenken 2 ml Nitriersäure (konz. Schwefelsäure + rauchende Salpetersäure [1:1]). Das Reaktionsgefäß mit dem Nitriergemisch wird 10 min in einem siedenden Wasserbad unter gelegentlichem Umschütteln erhitzt, dann in Eiswasser gekühlt und das Nitriergemisch schließlich mit 75 ml gesättigter Natriumsulfatlösung versetzt, durch die man vorher für einige Minuten Schwefeldioxyd geleitet hat. Das Reaktionsgemisch spült man mit 70 ml Äther in einen Scheidetrichter über, schüttelt und verwirft die wäßrige Schicht nach dem Absetzen. Den ätherischen Extrakt wäscht man nacheinander mit 25 und 10 ml 5%iger Kalilauge und mit 15 ml der gesättigten Natriumsulfatlösung. Die ätherische Lösung filtriert man durch eine 15 mm dicke Schicht von wasserfreiem Natriumsulfat in einen 100 ml-Rundkolben. Nach dem Hinzufügen einer Glasperle von 5 mm ⌀ dampft man die Lösung in einem Wasserbad bei 55° C zur Trockne ein und versetzt mit 0,5 ml vorher über Natrium destilliertem Äthylglykol (Äthylcellosolve). Nach dem Auflösen des Rückstandes fügt man 10 ml 5%ige äthanolische Kalilauge hinzu und mißt die Farblösung nach 5 min im Spektrophotometer bei 390 mμ (Unicam SP 600). Der DDT-Gehalt wird mit Hilfe einer Eichkurve bestimmt, die man nach Untersuchung von Standardmischungen aus Pflanzenextrakten und DDT (FP 107,5° C) aufgestellt hat. — *Bestimmung von Äthyl-4,4'-dichlorbenzilat.* Den bei der chromatographischen Trennung erhaltenen äthanolischen Extrakt versetzt man mit 2 ml 0,5%iger Lösung von zweimal aus Äthanol umkristallisierter Stearinsäure in Petroläther (KP 40—60° C) und dampft die Mischung bei etwa 55° C und einem Druck von 200 mm Hg zur Trockne ein. Zum abgekühlten Rückstand gibt man 5 ml Nitriersäure und erhitzt danach das Reaktionsgemisch 1 Std in einem siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen in Eiswasser gibt man 75 ml gesättigte Natriumsulfatlösung hinzu, spült die Mischung mit 70 ml Äther in einen Scheidetrichter über, schüttelt und verwirft die wäßrige Schicht nach dem Absetzen. Der ätherische Extrakt wird nacheinander mit 25 und 10 ml 5%iger Kalilauge und mit 15 ml gesättigter Natriumsulfatlösung gewaschen und dann nach der bereits beschriebenen Filtration über wasserfreiem Natriumsulfat ebenfalls in einem 100 ml-Rundkolben bei 55° C zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löst man unter Umschwenken (Glasperle) in 0,5 ml Äthylglykol, fügt 10 ml 5%ige methanolische Kalilauge hinzu und mißt nach 30 min im Spektrophotometer bei 538 mμ (Unicam SP 600). Auch hier ermittelt man den Gehalt an Äthyl-4,4'-dichlorbenzilat mit einer Eichkurve, die man vorher durch die Bestimmung von Standardgemischen aus Pflanzenextrakten und Äthyl-4,4'-dichlorbenzilat (FP 37° bis 38,5° C) erhalten hat.

[1] Analyst **83**, 447—450 (1958). Res. Station, Long Ashton, Bristol (England). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 704 (1945). — [3] Vgl.: Harris, H. J.: J. Agric. Food Chem. **3**, 939 (1955). B. Schühlein

Die photometrische Bestimmung von DDT (I) und Äthyl-4,4'-Dichlorbenzilat (II) nach P. L. Pontoriero und J. M. Ginsburg[1] wird, wie F. J. Roth[2] gefunden hat, durch gegenseitige Beeinflussung der Partner gestört. An Stelle der reinen Blaufärbung von I tritt eine Purpurfärbung (I + II) auf. Der Verf. stellt nun eine Eichlösung von II her und bestimmt deren Absorption mit einem Grünfilter (Nr. 54 des Klett Sumerson-Photometers) und mit einem Rotfilter (Nr. 66). Beim Grünfilter ist die Galvanometeranzeige für II proportional der Konzentration; mit dem Rotfilter ist die Ablesung null. In gleicher Weise wird die optische Durchlässigkeit von reinen DDT-Lösungen mit Rotfilter bestimmt. Bei Verwendung des Rotfilters besteht hier lineare Abhängigkeit von der Konzentration. Es ist also möglich, I und II

nebeneinander zu bestimmen, wenn man zunächst die Extinktion der Lösung mit einem Grünfilter mißt, wo I und II erfaßt werden, und dann ein Rotfilter verwendet, wo nur I erfaßt wird.

[1] J. Econ. Entomol. **46**, 903 (1953). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 662—663 (1958). State Dept. of Agricult. Sacramento, Calif. (USA). G. KAINZ

Die gaschromatographische Bestimmung von 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol in Verpackungsmaterial, das mit oxydationshemmenden Stoffen behandelt ist, beschreiben E. C. JENNINGS jr., T. D. CURRAN und D. G. EDWARDS[1]. Das Papier wird im Soxhlet-Apparat extrahiert und die konzentrierte Lösung gaschromatographisch untersucht (Aerograph, Master Modell A-100, Wilkens Instrument and Research, Inc., Berkeley 4, Calif.). Die relative Standardabweichung der Arbeitsweise beträgt nicht mehr als $\pm 10\%$ bei einem Gehalt von 0,05—0,5% im Papier. Zur Identifizierung unbekannter Antioxydantien werden die Retentionszeiten von 10 Substanzen in zwei verschiedenen Trennsäulen (stationäre Phasen Siliconöl bzw. Propylenglykol) angegeben. Die Ausführung einer Bestimmung benötigt nur etwa 6,5 Std. — *Arbeitsweise.* Etwa 1280 cm² Verpackungspapier werden in kleine Stücke (1,2 × 7,5 cm) geschnitten und diese im Soxhlet-Apparat mit 250 ml Cyclohexan-Isopropanol (9:1) etwa 4 Std extrahiert. Es schließt sich ein Eindampfen unter vermindertem Druck an, so daß schließlich in einem Reagensglas ein Volumen von 8—10 ml zur Verfügung steht. Die Arbeitstemperatur der Säule (stat. Phase Propylenglykol) beträgt 200° ± 1°C, die Strömungsgeschwindigkeit des Heliums 100 ± 2 ml/min, die Stromstärke in der Wärmeleitfähigkeitszelle 220 mA und die Recorderempfindlichkeit 10 mV/Vollausschlag. Die Flächen unter den Zonen werden durch Planimetrieren ermittelt und die Konzentration wird mit Eichgleichungen errechnet.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1946—1948 (1958). Fibreboard Paper Products Corp., Antioch, Calif. (USA). D. JENTZSCH

Fettderivate. W. E. LINK, H. M. HICKMAN und R. A. MORRISSETTE[1] berichten über *gaschromatographische Trennungen homologer Reihen folgender Fettderivate*: *α-Olefine*, *n-Kohlenwasserstoffe(KW)*, *n-Nitrile* und *n-Alkohole*. Die Arbeiten wurden mit einem Beckman-Gaschromatographen Modell GC-2 bei 220—260°C ausgeführt. Als stationäre Phasen dienten für KW „Apiezon L" (Burrel Nr. 341—117), für Alkohole und Nitrile „Carbowax" (Wilkens Nr. 3), für Alkohole und *Ricinusölderivate* „Silicon" (Wilkens Nr. 1). Das Trägermaterial (C-22 Firebrick, Johns-Manville, 30—60 mesh) war mit 31—38 Gew-% stat. Phase beladen. Als Trägergas diente Helium. — Ergebnisse: a) α-Olefine. Für *1-Decen*, *1-Dodecen*, *1-Tetradecen* und *1-Hexadecen* wurde eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Retentionszeit und der C-Zahl gefunden. Die aus den Chromatogrammen berechneten Flächen-% der einzelnen Zonen waren den Gew-% direkt proportional (Standardabweichung 0,47). Es wurden handelsübliche Olefine einer Kettenlänge von C_{10} bis C_{18} und C_{12} bis C_{22} getrennt (Arbeitstemperatur 240 bzw 256°C). b) Die Kohlenwasserstoffe wurden durch Hydrieren aus den Olefinen hergestellt. Bis zu einer Kettenlänge von C_{14} waren die Retentionszeiten der KW und die der entsprechenden α-Olefine gleich (stat. Phase Apiezon L, Arbeitstemperatur 214°C), bei höheren C-Zahlen blieben die KW hinter den α-Olefinen zurück. c) Reine und Kokosnußnitrile konnten in guter Auflösung, bei relativ kurzen Retentionszeiten und symmetrischen Kurven nahezu vollständig getrennt werden (Arbeitstemperatur 226°C). Die Flächen-% sind den Gew-% proportional. d) Kokosnußalkohole und Ricinusölderivate wurden ebenso erfolgreich getrennt.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **36**, 20—23 (1959). Archer-Daniels-Midland Co., Minneapolis, Minn. (USA). D. JENTZSCH

Den Seifengehalt von raffinierten Ölen bestimmen S. M. Edmonds und M. Mattikow[1] indem sie in der wäßrigen Phase einer Salzsäureextraktion flammenphotometrisch den Natriumgehalt ermitteln. — *Arbeitsvorschrift.* Zu 100 g raffiniertem Öl wird 1 ml konz. Salzsäure gegeben und 1 min gut gemischt. Danach werden 50 ml Petroläther zur Beschleunigung der Phasentrennung und 50 ml Wasser gründlich untergemischt. In einem Schütteltrichter vollzieht sich die Phasentrennung ungefähr innerhalb einer halben Stunde. In der wäßrigen Phase wird schließlich die Intensität der Natrium-D-Linien gemessen. Bei Gehalten bis zu 150 ppm Natriumoleat liefert die Methode gute Werte. Bei höheren Konzentrationen sind die Werte zu niedrig.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **35**, 680—681 (1958). City College und Refining Unincorp., New York, (USA). F. Rosendahl

Bei der Bestimmung der Verseifungszahl von Estern schwacher Säuren, besonders in Mischungen, wie sie in *gebrauchten Maschinenölen* enthalten sind, ist der Endpunkt auch bei potentiometrischer Rücktitration des überschüssigen Alkalis oft nicht scharf genug zu erkennen. W. B. Swann, R. J. Zahner und O. I. Milner[1] verbessern die Endpunktsbestimmung dadurch, daß sie die verseifte Probe durch eine Säule mit Kationenaustauscher in der H-Form laufen lassen und im Filtrat die nun freien organischen Säuren direkt mit Alkali titrieren. — *Arbeitsweise.* Man kocht 0,5—1,5 mAquä. verseifbarer Substanz in einem Gemisch von 15 ml Benzol und 15 ml 0,2 n alkoholischer Kalilauge 2 Std unter Rückfluß, filtriert mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min durch eine mit 10 g Amberlite IR 120 (H) gefüllte 50 ml-Bürette, wäscht mit 20—25 ml-Portionen von Alkohol-Benzol (1:1) bis zu einer Eluatmenge von insgesamt 100 ml nach, läßt 1 min Stickstoff hindurchperlen und titriert potentiometrisch mit 0,2 n alkoholischer Kalilauge. Um die relative Stärke der vorliegenden Säuren zu ermitteln, fügt man 2 ml 1 n Maleinsäurelösung zu 100 ml Titrationslösungsmittel hinzu und titriert ebenfalls mit 0,2 n alkoholischer Kalilauge. — Zu jeder Bestimmung verwendet man am besten frischen Austauscher. — Gebrauchten Austauscher reinigt man mit Aceton, wäscht mit Wasser und regeneriert mit Salzsäure (1:1).

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1830—1833 (1958). Socony Mobil Oil Co., Paulsboro, N. J. (USA). F. Neumann

Ein Verfahren zur Bestimmung von Eisen, Calcium und Magnesium im Türkischrot mit Hilfe einer ÄDTA-Titration teilen Z. Łada und J. Pruszyńska[1] mit. Die Bestimmung des Eisens erfolgt nach Auflösen der Probe entweder als Direkttitration mit 0,05 m ÄDTA-Lösung in Gegenwart von Salicylsäure oder Ammoniumrhodanid, oder indirekt durch Zugabe eines Überschusses an ÄDTA-Lösung und anschließende Rücktitration mit Zinklösung, wobei Eriochromschwarz ET als Indicator verwendet wird. Die drei angegebenen Methoden ergeben innerhalb der experimentellen Fehlergrenze Resultate, welche mit denen gravimetrischer oder manganometrischer Methoden übereinstimmen. Die Bestimmung von Calcium und Magnesium erfolgt im Filtrat, nachdem das Eisen durch Ausfällen mit Ammoniak abgetrennt worden ist. Die Summe Calcium + Magnesium wird mit 0,01 m ÄDTA-Lösung unter Benutzung von Eriochromschwarz T als Indicator im Ammoniumpuffergebiet titriert. Die Bestimmung des Calciums erfolgt durch Titration mit 0,01 m ÄDTA-Lösung mit Murexidindicator, nachdem zuvor durch Kochen mit KCH oder NaOH alle Ammoniumsalze aus der Lösung entfernt worden sind. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen mit Calciumbestimmungen durch Oxalatfällung und mit Magnesiumbestimmungen durch Titration mit Permanganat oder auf

gravimetrischem Wege überein. Im Vergleich mit Methoden, die von Polish Standard PNC-81020 angegeben werden, sind erhebliche Arbeitszeitverkürzungen erzielt worden, so sind die Eisenbestimmungen in der Hälfte der Zeit, die Magnesiumbestimmungen und Calciumbestimmungen in einem Viertel der Zeit durchgeführt worden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 963—968 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Inst. allg. Chem. u. Inst. Architekt. Forsch., Warschau (Polen). R. Wotschke

Farbstoffe. Z. Molostер[1] liefert einen umfangreichen Beitrag zur *Identifizierung von organischen Farbstoffen mit Hilfe der Papierchromatographie.* Farbstoffe aus 13 verschiedenen Gruppen werden untersucht. Die Arbeitsweise und die Ergebnisse sind ausführlich beschrieben. Bei den Anwendungen wird auf die Identifizierung des Farbstoffes aus *Lippenstiftresten* und der *Farbstoffe aus Dokumententinten* eingegangen.

[1] Ann. Chimie, Sér. 13, **3**, 771—814 (1958). Fac. Sci. Univ. Paris (Frankreich). D. Jentzsch

Zur Identifizierung von Aminen, die in Haarfärbemitteln enthalten sind, beschreiben J. Deshusses und P. Desbaumes[1] eine papierchromatographische Analysenmethode. Nach dem Extrahieren aus den flüssigen oder festen Proben *(Tinkturen, Gelées, Creme)* mit Äther, Äthylacetat und konz. sowie 1 n Salzsäure wird auf Whatman Nr. 1-Papier mit verschiedenen Lösungsmitteln chromatographiert. Zum Entwickeln sind 5 verschiedene Gemische angegeben. Die Ergebnisse von 14 Haarfarben sind in einer Tabelle zusammengefaßt.

[1] Mitt.-Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **49**, 335—343 (1958). Lab. cantonal de chimie, Genéve (Schweiz). D. Jentzsch

Die verschiedenen Variationen der Kjeldahl-Methode zur Bestimmung von Stickstoff im Tabak werden von C. Pyriki und W. Moldenhauer[1] kritisch geprüft. Das Verfahren von W. G. Frankenburg, A. M. Gottscho, S. Kissinger, D. Bender und M. Ehrlich[2] erfaßt bei einem 20 stündigen Aufschluß und bei Gegenwart von Selen und Quecksilber alle Stickstoffverbindungen, auch die heterocyclischen und die Nitrate. Reduziert wird dabei mit Ferrum reductum in 4 n Schwefelsäure, später werden noch Sulfosalicylsäure und Natriumthiosulfat zugegeben. — Bei dem als Mikro- und Halbmikroverfahren ausgebildeten Aufschluß von A. E. Beet[3] mit $KMnO_4$, der nur etwa 10 min in Anspruch nimmt, werden stets um rund 14% zu niedrige Werte erhalten. Noch niedrigere Werte werden beim Aufschluß mit Wasserstoffperoxyd gefunden. Der am meisten verwendete Aufschluß nach A. Atterberg[4] mit Kaliumsulfat und Quecksilber liefert Werte, die um 2—4,5% unter denen nach Frankenburg liegen. Praktisch die gleichen Ergebnisse werden mit Schwefelsäure-P_2O_5 und verschiedenen Katalysatoren erhalten. — Der Aufschluß mit Phenolschwefelsäure nach O. Förster[5] mit K_2SO_4 und Hg als Katalysator, wobei die Nitrate mit Natriumthiosulfat reduziert werden, liefert annähernd die gleichen Ergebnisse wie das Verfahren von Frankenburg. — Auf Grund der Versuche wird für die Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Tabak die allerdings sehr zeitraubende Methode von Frankenburg empfohlen. Für Serienanalysen wird bei geringem Nitratgehalt das Verfahren von Atterberg, bei hohem Nitratgehalt das von Förster vorgeschlagen. — Bei der Destillation wird das übergehende Ammoniak in 30 ml 2%iger Borsäurelösung aufgefangen und anschließend mit 0,02 n Schwefelsäure gegen Methylrot/Methylenblau titriert. Die

Destillationskurve zeigt, daß die Hauptmenge des Ammoniaks bereits mit den ersten Millilitern übergeht. Nach 30 min, wenn 30—40 ml aufgefangen sind, ist praktisch das gesamte Ammoniak überdestilliert.

[1] Nahrung **2**, 476—492 (1958). Inst. f. Tabakforschung, Dresden. — [2] Analyt. Chemistry **25**, 1784 (1953); vgl. diese Z. **144**, 309 (1955). — [3] Nature **175**, 513 (1955); vgl. diese Z. **148**, 287 (1955/56). — [4] Handbuch der Lebensmittelchemie, II/2, 577, Springer, Berlin. — [5] Handbuch der Lebensmittelchemie, VI, 290, Springer, Berlin.

G. Denk

Zur Bestimmung von Scopoletin (Sc) in Tabakrauch haben Ch.-H. Yang, Y. Nakagawa und S. Wender[1] ein papierchromatographisch (p-chr)-spektrophotometrisches Verfahren ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Man verraucht in einem der üblichen Apparate 10 Zigaretten und zieht den Rauch durch 3 Absorptionsgefäße, die 25, 10 und 10 ml einer Mischung gleicher Volumina wasserfreien Acetons und absoluten Alkohols enthalten. Die Absorptionsflüssigkeit kühlt man 30 min vor Beginn des Versuches mit Kohlensäure-Aceton auf −77° C und beläßt die 3 Absorber auch während des Abrauchens in diesem Kältebad. Dann entnimmt man sie aus diesem, läßt sie sich auf Raumtemperatur anwärmen, bringt die Absorptionslösung in einen 100 ml-Meßkolben und spült mit der gleichen Absorptionsflüssigkeit nach. Nach dem Auffüllen mit Aceton-Alkohol bis zur Marke entnimmt man dem Meßkolben 10 ml der Lösung, verdampft sie zur Bestimmung des nichtflüchtigen Rückstandes bei 40° C zur Trockne, läßt den Rückstand 48 Std bei dieser Temperatur und wägt. Nun verteilt man auf drei 19 × 58 cm große Bogen Schl. & Sch.-Papier Nr. 589, Rotband, 8 cm vom unteren Rande entfernt, je 10 ml der Sc-Lösung mittels einer 1 ml-Pipette auf einen 17 cm langen Streifen und entwickelt mit 15%iger Essigsäure. Nach dem Trocknen lokalisiert man das bei $R_f = 0{,}47$ liegende Sc-Band durch seine blaue Fluorescenz im UV-Licht bei 366 mμ, schneidet es aus, indem man auf beiden Seiten des Bandes 2 cm überstehen läßt und näht den Streifen fest auf einen zweiten Schl. & Sch. Nr. 589-Bogen auf, 8—12 cm vom unteren Rande entfernt. Man entwickelt diese P-chr mit n-Butanol-Essigsäure-Wasser (6:1:2), wobei Sc bei $R_f = 0{,}82$ liegt, schneidet diese Zone aus und entwickelt erneut mit 15%iger Essigsäure, bis das Sc-Band etwa 10 cm von der Nahtstelle entfernt ist. Nach dem Trocknen des P-chr entwickelt man weiter mit der oberen Phase des Systems Nitromethan-Benzol-Wasser (2:3:5) Schließlich wiederholt man die Entwicklung mit 15%iger Essigsäure, bis die Sc-Zone über die halbe Länge des Papieres gewandert ist. Man schneidet wiederum aus, näht auf neues Papier auf und entwickelt nochmals mit n-Butanol-Essigsäure-Wasser. Die nach dem Trocknen der P-chr ausgeschnittenen Sc-Zonen versieht man nun an einer Schmalseite mit je einem 9—11 cm langen Streifen, an der anderen mit einem kurzen Stück (6—7 cm) unbenützten Schl. & Sch.-Papieres und wäscht das Sc mit 50%igem wäßrigem Äthanol aus, bis 8 ml Eluat vorliegen. Dieses ergänzt man auf 10 ml und bestimmt die UV-Absorption dieser Sc-Lösung bei 344 mμ in einer 1 cm-Küvette im Beckman-Spektrophotometer (UV-Absorptionskurve des Sc im Original). Durch Vergleich mit einer durch analoge Aufarbeitung von Lösungen mit 10, 25, 50, 75 und 100 μg Sc-Gehalt erhaltenen Standardkurve läßt sich die gesuchte Sc-Menge ablesen. — Zur Ermittlung des Sc-Gehaltes von *Zigarettentabak* extrahiert man von diesem 2 g in einem Soxhlet 3 Std lang mit 85%igem Isopropanol, wiederholt die Extraktion, dampft die vereinigten Auszüge im Vakuum auf 150 ml ein, füllt mit 85%igem Isopropanol auf 200 ml auf und führt mit 15 ml dieser Lösung die beschriebene p-chr Aufarbeitung durch.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2041—2044 (1958). Univ. Norman, Okla. (USA).

K. Söllner

4. Analyse von biologischem Material

Die Identifizierung eines Lanosterin-Metaboliten gelang F. Gautschi und K. Bloch[1] durch die chemische Synthese einer Reihe isomerer 4,4-Dimethylcholesterine und deren Vergleich mit dem natürlichen Produkt. Das Lanosterinstoffwechselprodukt X_1, das von P. B. Schneider, R. B. Clayton und K. Bloch[2] isoliert und von den Verff.[3] teilweise identifiziert worden war, konnte nun als *$\Delta^{8,24}$-4,4-Dimethylcholestadien-3β-ol* (I) identifiziert werden. Von den dargestellten Δ^7-, Δ^8- und $\Delta^{8,14}$-Dimethylcholesterinacetaten verhielt sich nur das letzte nach Osmiumtetroxyd-Oxydation chromatographisch an Aluminiumoxyd wie das X_1-Acetat-Oxydationsprodukt. Trägerkristallisation aus Äthylacetat-Methanol von ^{14}C-Dihydro-X_1 zusammen mit jeweils einem synthetischen Dihydrodimethylcholesterin ergab ebenfalls die Identität des natürlichen Produktes X_1 mit I.

[1] J. biol. Chemistry **233**, 1343—1347 (1958). Harvard Univ. Cambridge, Mass. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **224**, 175 (1957). — [3] Gautschi, F., u. K. Bloch: J. Amer. chem. Soc. **79**, 684 (1957). H. Pelzer

Über den Spurennachweis von Albumin durch Analyse von Antigen-Antikörperpräcipitaten berichten F. Lohss und E. Kallee[1]. Aus Antigen-Antikörperpräcipitaten läßt sich Albumin bis zu 83% mit Trichloressigsäure und 80%igem Aceton extrahieren. Das Albumin behält seine elektrophoretischen und immunbiologischen Eigenschaften. Präcipitierte Globuline lassen sich nicht extrahieren. In 10 ml radiojodiertem Serum eines Falles von Analbuminämie ließ sich mit Antialbuminkaninchenserum kein Albumin nachweisen. Bei der Elektrophorese erscheinen aber im Autoradiogramm 2 Komponenten, von denen die eine etwas schneller als Albumin wandert, während die andere zwischen α_1-Globulin und Albumin liegt.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 127—133 (1959). Med. Univ.-Klinik u. Poliklinik, Tübingen. E. Müller, Würzburg

Peptide. T. B. Moore und C. G. Baker[1] teilen die R_f-Werte aus *papierchromatographischen Untersuchungen von 88 synthetischen Peptiden und 29 Aminosäuren* in 15 Lösungsmittelgemischen mit. Für 9 Lösungsmittelsysteme werden die gemessenen mit den berechneten Werten verglichen. Diese sind nach der Formel von A. B. Pardee[2] gewonnen worden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 513—520 (1958). National Cancer Institute, Bethesda, Md. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **190**, 757 (1951). D. Jentzsch

In Ergänzung früherer Arbeiten[1] berichten J. T. Edward und R. Crawford[2], daß sich die *Zonenbeweglichkeiten von Peptiden* in 30 gew.-%iger wäßriger Essigsäure bei 25° C mit guter Genauigkeit aus den Diffusionskoeffizienten der neutralen Verbindungen in Wasser berechnen lassen. Für die Zonenbeweglichkeit u_Z liegt die Formel zugrunde $u_Z = u_0 \varrho \eta_0/\eta_a$ (u_0 Beweglichkeit des Ions in unendlich verdünnter wäßriger Lösung, η_0 und η_a Viscositäten von Wasser bzw. wäßriger Essigsäurelösung, ϱ „Hemmfaktor", charakteristisch für das verwendete Papier) wobei u_0 nach der Formel $u_0 = zD_0F/RT$ berechnet werden kann (z mittlere Ladungszahl des Ions, D_0 Diffusionskoeffizient in unendlicher Verdünnung, F Faraday-Zahl, R Gaskonstante, T Temperatur).

[1] Edward, J. T., u. R. Crawford: J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 449 (1958); vgl. diese Z. **171**, 221 (1959). — [2] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 521—523 (1958). Trinity College, Dublin (Irland). D. Jentzsch